N° D'ORDRE :
A.O. 9370

THÈSE

présentée à l'U.E.R. de Chimie de l'Université de Nantes

par

Michel DANOT

en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

=

SUR QUELQUES MODES DE PEUPLEMENT DE LA LACUNE DE VAN DER WAALS DU DISULFURE DE TITANE :

– les dérivés intercalaires $A_x TiS_2$
– les composés ternaires sulfurés $M_x TiS_2$.

=

Soutenue le 1973 devant la Commission d'examen :

M. J. ROUXEL, Président

MM. J. FLAHAUT
J. PRIGENT
M. TOURNOUX
} Examinateurs

N° D'ORDRE :
A.O.9370

THÈSE

présentée à l'U.E.R. de Chimie de l'Université de Nantes

par

Michel DANOT

en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

=

SUR QUELQUES MODES DE PEUPLEMENT DE LA LACUNE DE VAN DER WAALS DU DISULFURE DE TITANE :

– les dérivés intercalaires $A_x TiS_2$
– les composés ternaires sulfurés $M_x TiS_2$.

=

Soutenue le 1973 devant la Commission d'examen :

M. J. ROUXEL, Président

MM. J. FLAHAUT
J. PRIGENT
M. TOURNOUX
} Examinateurs

N° D'ORDRE

A.O. 9370

THÈSE

présentée à l'U.E.R. de Chimie de l'Université de Nantes

par

Michel BARDET

en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

*

SUR QUELQUES MODES DE PEUPLEMENT DE LA LACUNE DE VAN DER WAALS OU DISULFURE DE TITANE:

- les dérivés intercalaires A_xTiS_2
- les composés ternaires sulfurés M_xTiS_2.

*

Soutenue le 1973 devant la Commission d'examen

M. J. ROUXEL, Président

MM J. FLAHAUT
J. PRICENT
M. TOURNOUX
Examinateurs

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale A, sous la direction de Monsieur le Professeur J. ROUXEL, à l'U.E.R. de Chimie de l'Université de Nantes.

Nous tenons à exprimer à Monsieur ROUXEL notre reconnaissance pour l'attention et l'aide qu'il a toujours bien voulu nous prodiguer.

Monsieur le Professeur FLAHAUT, Monsieur le Professeur PRIGENT et Monsieur le Professeur TOURNOUX ont bien voulu nous faire l'honneur de participer à notre jury de thèse ; nous les prions de bien vouloir agréer l'expression de notre respectueuse reconnaissance.

Que Monsieur O. GOROCHOV, Maître de Recherches au C.N.R.S. soit vivement remercié pour la réalisation des mesures électriques et magnétiques.

Nous remercions Monsieur MARAIS, Directeur de Recherches au C.N.R.S., et Monsieur VILLERS, Maître de Recherches au C.N.R.S. pour l'intérêt qu'ils ont porté à certains de nos composés et pour les suggestions qu'ils nous ont faites lors de l'étude du traînage et des phénomènes magnétiques coopératifs.

Nos remerciements les plus sincères vont aussi à nos camarades de laboratoire, et spécialement à Messieurs R. BREC et M. SPIESSER, ainsi qu'à Monsieur JEGADIN, de Rennes, pour la réalisation de mesures magnétiques. Nous remercions également le personnel technique, Monsieur BARBIN en particulier, pour les réalisations pratiques nécessaires à l'exécution de notre travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION 1

PRESENTATION DE TiS_2 ET DES TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES 5

I – Le sulfure TiS_2 5
II – Techniques expérimentales utilisées 7

PREMIERE PARTIE : LES SYSTEMES A–TiS_2, avec A = Li, Na, K, Rb, Cs 19

CHAPITRE I – LE SYSTEME LITHIUM – DISULFURE DE TITANE 21

I – Exploration expérimentale 21
II – Etude structurale 22

CHAPITRE II – LE SYSTEME SODIUM – DISULFURE DE TITANE 27

I – Succession et limites des phases observées 27
II – Structure des phases $Na_x TiS_2$ 28

CHAPITRE III – LES SYSTEMES $A_x TiS_2$ avec A = K, Rb, Cs 39

I – Succession des phases 39
II – Les phases de type I 42
III – Les phases de type II et IV 44

CHAPITRE IV – PROPRIETES DES PHASES $A_x TiS_2$ – DISCUSSION DE LA NATURE DES LIAISONS – SYSTEMATIQUE STRUCTURALE DANS LES SERIES $A_x TiS_2$ 47

I – Mesures magnétiques 47
II – Comportement chimique 50
III – Discussion des liaisons 52
IV – Etude par résonance magnétique nucléaire 53
V – Modèle prismatique ou modèle octaédrique ? 59

DEUXIEME PARTIE : LES SYSTEMES $M - TiS_2$ avec $M = Fe, Co, Ni$ 61

CHAPITRE V – SUCCESSION ET STRUCTURE DES PHASES OBSERVEES DANS LES SYSTEMES $M_x TiS_2$ ($M = Fe, Co, Ni$) 63

I – Les faibles valeurs de x : les solutions solides $M_\varepsilon TiS_2$ 64
II – Les phases $M_{0,25} TiS_2$ ($M Ti_4 S_8$) 66
III – La phase $Ni_{0,33} TiS_2$ ou $NiTi_3 S_6$ 77
IV – Les composés $Fe_{0,33} TiS_2$, $Co_{0,33} TiS_2$ et $Ni_{0,40} TiS_2$ 78
V – Les phases $M_{0,50} TiS_2$ ou $M Ti_2 S_4$ 82
VI – Les phases $M_{0,75} TiS_2$ ou $M_3 Ti_4 S_8$ 83

CHAPITRE VI – PROPRIETES ELECTRIQUES ET MAGNETIQUES DES PHASES $M_x TiS_2$ ($M = Fe, Co, Ni$) 85

I – Mesures électriques 85
II – Mesures magnétiques 97

CONCLUSION 109

BIBLIOGRAPHIE 113

INTRODUCTION

De nombreux sulfures MS_2 de transition sont caractérisés par une maille de type iodure de cadmium. D'un point de vue purement théorique, cet édifice semble pouvoir jouer le rôle de structure d'accueil de plusieurs façons différentes.

On peut en premier lieu considérer ce type structural comme dérivant d'une succession selon l'axe c de feuillets bidimensionnels infinis [XMX]. Ce modèle graphitoïde rapproche les sulfures MS_2 de type CdI_2 des sulfures de type NbS_2 ou MoS_2 : la différence entre les deux séries porte essentiellement sur la constitution des feuillets et se marque alors par la pratique par le métal de coordinences différentes au sein de ces feuillets, mais elle peut être considérablement amplifiée par d'éventuels glissements "feuillet sur feuillet" menant au phénomène de polytypisme.

On sait par ailleurs qu'il existe une filiation structurale entre les modèles CdI_2 et NiAs : les deux types se réfèrent à l'occupation par le métal de sites octaédriques existant dans l'empilement hexagonal compact dessiné par les atomes de l'autre élément : toutes les couches de sites octaédriques sont occupées dans le modèle NiAs, une sur deux seulement dans le modèle CdI_2. En d'autres termes, sous cet aspect, on peut dire que la structure CdI_2 est une structure NiAs à lacunes métalliques ordonnées.

Le premier schéma met en évidence une analogie structurale avec l'édifice feuilleté du graphite et suggère la possibilité d'un comportement similaire vis à vis des solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac liquide : cette pers-

pective nous a conduit à étudier l'action de telles solutions sur le disulfure de titane, composé à structure CdI_2, qui présente par ailleurs l'avantage d'être bien défini au point de vue stoechiométrie depuis les travaux de Bénard et Jeannin (1). Rüdorff (2) a déjà signalé la possibilité d'une réaction entre divers sulfures de transition à structure lamellaire et solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac liquide. En particulier il a obtenu, dans le cas du disulfure de titane des composés de formules : $Li_{0,60}TiS_2$, $Na_{0,80}TiS_2$, $K_{0,80}TiS_2$, $Cs_{0,60}TiS_2$. L'étude approfondie des systèmes métal alcalin - disulfure de titane allait très rapidement faire apparaître la complexité du problème : chacun des composés signalés par Rüdorff ne représente en fait qu'une composition ponctuelle au sein d'une phase étendue, dans un système qui comporte souvent plusieurs autres domaines d'homogénéité.

La deuxième proposition nous a incité à considérer des systèmes mettant en œuvre TiS_2 et un certain nombre d'éléments de transition.

Dans divers systèmes "métal de transition - soufre", le mono-sulfure MS présente une structure de type NiAs, alors que le disulfure appartient au type CdI_2 : il est alors tentant d'envisager un passage continu MX_2 - MX par remplissage progressif des sites octaédriques primitivement inoccupés. Ce schéma simple, d'abord envisagé dans de nombreux cas, a été par la suite précisé lors de l'apparition de méthodes plus fines d'investigation, en particulier en ce qui concerne la diffraction X. En effet, pour des compositions $M_{1+x}S_2$, situées entre MX_2 et MX, le métal excédentaire ne se répartit pas statistiquement entre les divers sites octaédriques qui s'offrent à lui : au sein des plans 001 primitivement vides, lacunes et sites occupés tendent à se disposer de façon ordonnée, ce qui permet aux distances métal-métal ou lacune-lacune d'être maximales. Ceci implique, du point de vue cristallographique, la prise en considération d'une maille nouvelle dérivant de celle du dichalcogénure initial par multiplication des paramètres. D'autre part, les atomes de chalcogène peuvent alors se différencier en deux groupes, en fonction de leur environnement métallique : ceci peut entraîner une déformation monoclinique de la maille, par suite de l'apparition de contraintes cristallographiques liées à des dissymétries notables d'environnement.

L'apparition des surstructures est très favorisée lorsque le rapport "nombre d'atomes métalliques / nombre de positions inoccupées" est un rapport simple : en effet, on rencontre particulièrement ce phénomène, ainsi que l'a montré Chevreton, pour des compositions telles que M_5X_8, M_2X_3, M_3X_4, M_5X_6 et M_7X_8 dans les systèmes binaires métal de transition-chalcogène (3). Il a également été observé, lors de l'étude de composés de formulation générale $M'M_2X_4$, analogues ternaires des composés de formule M_3X_4, et en particulier pour $FeTi_2S_4$, $CoTi_2S_4$ et $NiTi_2S_4$ (4).

Par contre, aucune étude, à notre connaissance, n'a porté sur les homologues ternaires des composés de formulation M_5X_8, M_2X_3, M_5X_6 et M_7X_8. C'est à une partie de ce problème que nous nous sommes attaché en étudiant les systèmes $Fe-TiS_2$, $Co-TiS_2$ et $Ni-TiS_2$.

L'étude de ces systèmes présentait un grand intérêt, notamment en ce qui concerne les implications physiques, l'ordre cristallographique attendu étant par exemple susceptible de se doubler à basse température d'un ordre magnétique.

PRESENTATION DE TiS_2 ET DES TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES

I - LE SULFURE TiS_2

Ce composé est connu depuis 1832 (5). Cependant, les modes de préparation proposés depuis cette date sont le plus souvent basés sur l'action de divers agents sulfurants (H_2S, CS_2) sur le rutile ou le chlorure $TiCl_4$: la méthode d'union directe des éléments, préconisée par Bénard et Jeannin (1) pour la préparation de divers composés titane - soufre, nous a paru infiniment plus séduisante.

Du titane sous forme d'éponge est chauffé à 540°C en tube scellé de pyrex en présence de soufre en très léger excès par rapport à la quantité calculée pour satisfaire à la formulation TiS_2 (Ti : SPECPURE SMC 431 99,7 % ; S : SCHUCHARDT MUNCHEN SC 066 99,5 %). Après refroidissement, on obtient essentiellement du disulfure, l'excès de soufre conduisant à l'obtention de fines aiguilles de trisulfure TiS_3. Ce dernier est ensuite détruit par pyrolyse sous vide à 520°C selon la réaction :

$$TiS_3 \longrightarrow TiS_2 + S\nearrow$$

La composition du produit obtenu est vérifiée par analyse chimique selon le procédé de grillage décrit par Bénard et Jeannin (1).

Le disulfure ainsi préparé est vert foncé. Il cristallise selon une maille de type CdI_2 dont les paramètres sont :

$$a = 3,405 \text{ Å} \qquad c = 5,69 \text{ Å}$$

Titane et soufre occupent respectivement, dans le cadre du groupe spatial $P\bar{3}m1$, les positions 1a (0,0,0) et 2d ($\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$, z et $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{3}$, $\bar{z}$). Ceci conduit (fig. 1) à un empilement hexagonal compact des atomes de soufre dont les centres sont situés dans deux types de plans perpendiculaires à l'axe c et de cotes respectives z et $\bar{z}$. Pris 6 à 6 (trois de cote z, plus trois de cote $\bar{z}$) ces atomes de soufre déterminent des octaèdres dont les centres sont situés aussi dans deux types de plans perpendiculaires à l'axe c et de cotes respectives 0 et $\frac{1}{2}$. Les atomes de titane occupent les octaèdres appartenant au premier type de plans (centre en cote 0), les autres octaèdres demeurant vides. On peut donc également considérer la structure de TiS_2 comme un empilement de couches de soufre et de couches de métal selon le modèle ...S TiS □ S TiS... où le symbole □ représente la couche de cote $\frac{1}{2}$ vide de tout atome.

TiS_2 est non stoechiométrique. A 800°C, cette phase couvre le domaine $TiS_{1,82}$ - $TiS_{1,95}$. Cette non stoechiométrie, étudiée par Bénard et Jeannin (1), va jouer un rôle essentiel pour l'interprétation des propriétés électriques de nos phases : elle correspond en fait, non à un défaut en soufre, mais à un excès métallique et implique une formulation $Ti_{1+x}S_2$.

Dans nos conditions de préparation (520°C), l'écart à la stoechiométrie est très faible. Incontestable en raison des propriétés électriques (conductivité de type métallique), la non stoechiométrie n'est alors pratiquement plus décelable par voie chimique.

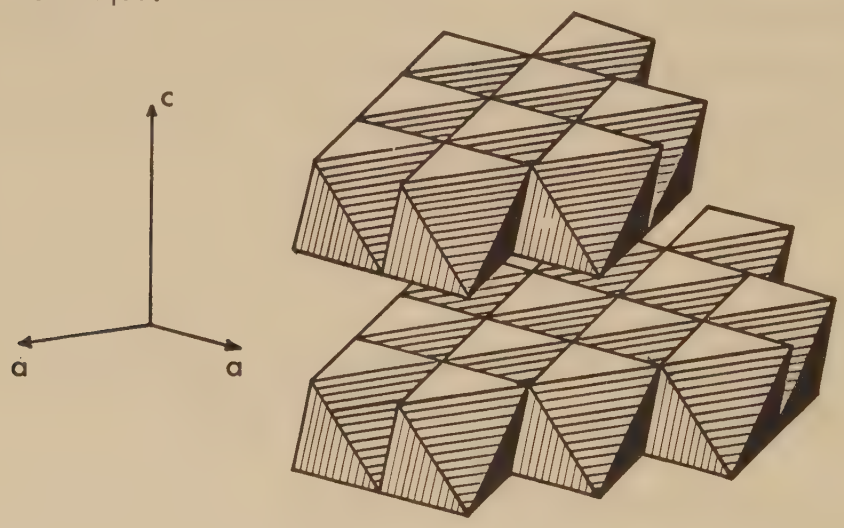


Fig. 1.— La structure de TiS_2 : octaèdres TiS_6.

II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES

1°) - Préparation des dérivés A_xTiS_2 par action sur TiS_2 du métal alcalin A en solution dans l'ammoniac liquide

Les nombreux travaux ayant trait à l'insertion de métaux alcalins dans le graphite (2, 6, 7, 8) réalisent la mise en œuvre de l'alcalin aussi bien en phase vapeur que sous forme de solutions dans l'ammoniac liquide ou dans des solvants organiques.

Le premier processus, utilisé d'abord, a été très souvent remplacé par le second. Ainsi Rüdorff (2), dans le cadre d'une étude générale du comportement de divers sulfures et séléniures vis-à-vis de solutions d'alcalins dans l'ammoniac liquide, a signalé dans le cas particulier de TiS_2 l'obtention de produits de compositions respectives : $Li_{0,60}TiS_2$; $Na_{0,80}TiS_2$; $K_{0,80}TiS_2$ et $Cs_{0,60}TiS_2$. Il propose pour le dérivé du sodium une maille isotype de celle du thiochromite correspondant (9). Ces compositions A_xTiS_2 sont les seules citées, et l'auteur, réalisant un travail d'ensemble sur les solutions d'alcalins dans l'ammoniac liquide, n'a mené aucune étude concernant la multiplicité des phases ou leur non-stoechiométrie éventuelle.

Pour choisir le mode de mise en œuvre du métal alcalin, nous avons effectué un certain nombre d'essais préliminaires. En opérant par voie sèche, nous nous sommes heurté à diverses difficultés.

– A basse température (150°C) l'attaque de TiS_2 par l'alcalin est mauvaise, et le produit de réaction souvent fort hétérogène. Aux côtés d'un nouveau composé subsiste une importante proportion de disulfure n'ayant pas réagi.

– Si l'on élève la température (400°C), l'homogénéité, bien que meilleure, n'est cependant pas excellente. De plus, le composé nouveau observé précédemment n'est plus stable.

– Par ailleurs, les métaux alcalins se combinent très facilement au verre ou à la silice, c'est pourquoi il faut effectuer les réactions en tubes de fer dont le scellement, puis l'ouverture en boîte à gants, posent des problèmes techniques délicats.

Nous avons pu constater, au contraire, l'extrême facilité avec laquelle TiS_2 réagit avec les solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac liquide. Ceci nous offrait une méthode directe d'étude de ces systèmes, dégagée de toutes les conditions limitatives de la voie sèche. De plus, la rapidité de la réaction, en dépit de la température assez basse (-36°C), nous a fait préférer l'ammoniac liquide aux autres solvants utilisables (tétrahydrofuranne-THF-, hexaméthylphosphotriamide-HMPT-, par exemple).

En contrepartie, nous allions avoir à tenir compte d'une fixation parasite d'ammoniac sur les composés obtenus.

Cependant, à de délicates manipulations à -36°C en cryostat, nous avons préféré l'utilisation de tubes scellés de pyrex en forme de T. La technique du tube scellé permet d'opérer à la température ambiante, ce qui accélère notablement le déroulement de la réaction.

Le métal utilisé (Li : MERCK 5660 98,9 % ; Na : MERCK 6261 99,8 %; K : TOUZART. MATIGNON 99 % ; Rb : SCHUCHARDT TS 99,8 % ; Cs : MERCK 2043 99,8 %) se trouve au départ dans de petites ampoules scellées contenant une quantité bien déterminée de métal. La quantité antagoniste de sulfure TiS_2 est également pesée avec précision. Le tout est introduit dans le tube réactionnel que l'on branche au dispositif de remplissage d'ammoniac.

La nécessité impérieuse d'éviter la présence de toute trace d'humidité contraint à utiliser de l'ammoniac soigneusement desséché. A cette fin, avant d'être condensé dans le tube en T placé en bout d'appareillage, le gaz NH_3 traverse un circuit de dessication (fig. 2) comprenant colonnes à potasse broyée, pièges refroidis à -30°C et pièges à sodium. L'ammoniac ainsi purifié est solidifié par l'azote liquide, ce qui permet le scellement du tube. On peut alors laisser l'ammoniac revenir à la température ambiante, puis briser l'ampoule d'alcalin par agitation brusque.

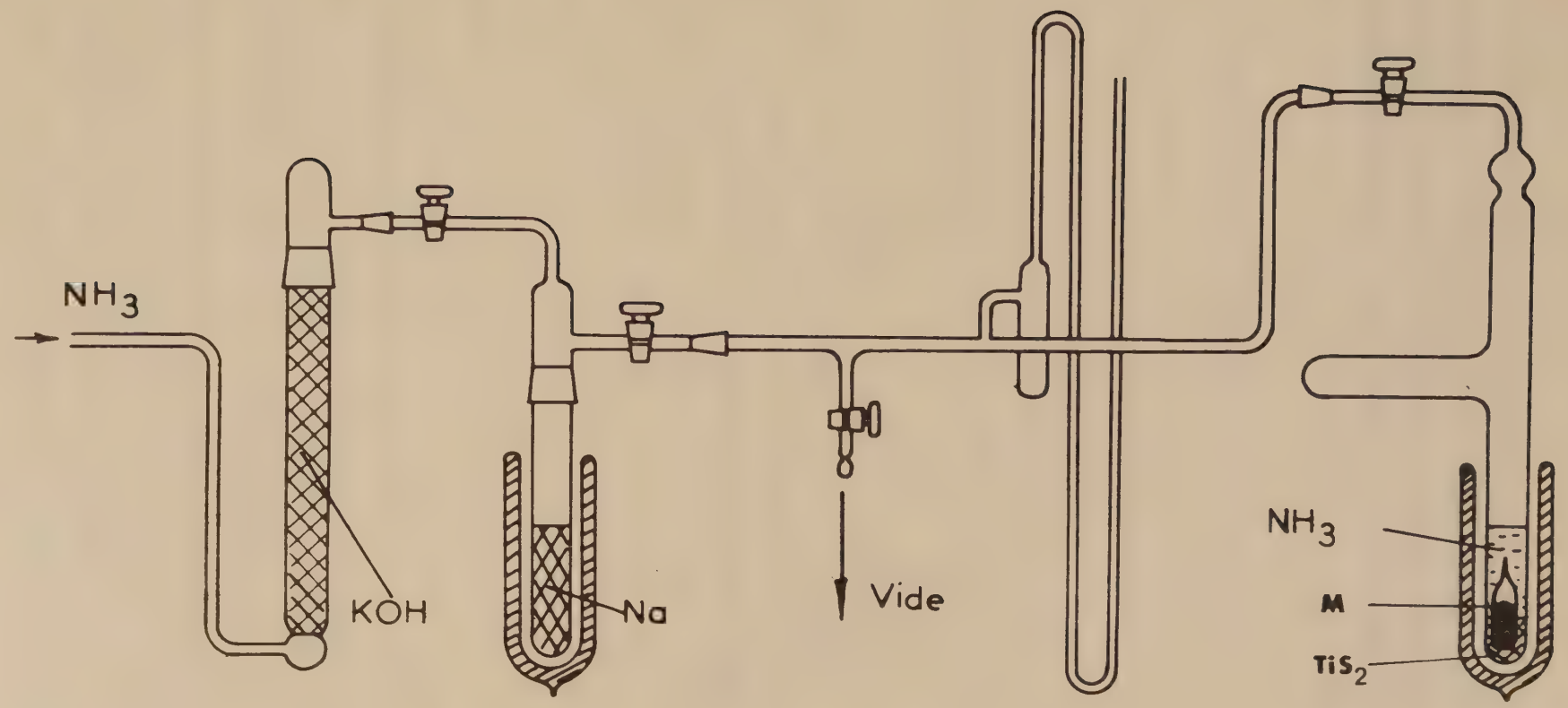


Fig. 2.– Circuit de dessication de NH_3.

L'attaque du disulfure de titane par la solution de métal alcalin dans l'ammoniac liquide se produit dans la branche A du tube en T (fig. 3), une agitation constante du tube, tout au long de la réaction, assure une bonne homogénéité du produit obtenu. La fin de la réaction est marquée par la décoloration de la solution.

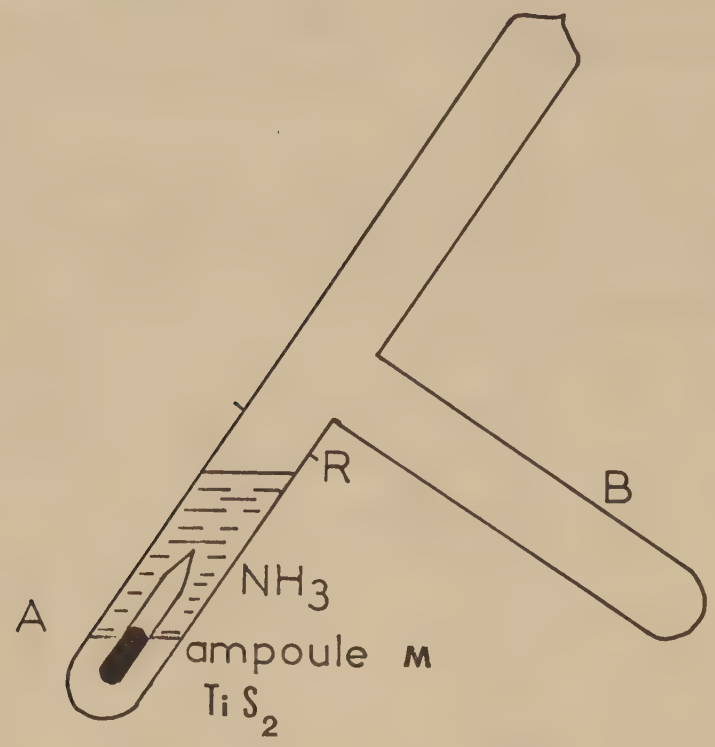


Fig. 3.– Le tube en T.

On fait alors passer par basculement la phase liquide surnageante dans la branche B qui est ensuite plongée progressivement dans l'azote liquide, la branche A étant maintenue à la température ambiante. La totalité de l'ammoniac du tube vient alors se condenser en B. La branche A, contenant le produit de réaction est isolée par scellement en R. Elle est ensuite ouverte en boîte à gants SEAVOM, sous atmosphère d'argon ou d'hélium purs et secs, ce qui permet d'obtenir un produit n'ayant jamais été en contact avec l'oxygène et l'humidité atmosphériques.

Lorsque le rapport "métal alcalin/disulfure de titane" est au plus égal à 1, la phase liquide surnageante est de l'ammoniac pur : tout l'alcalin se retrouve dans le produit formé, l'extrême rapidité de la réaction excluant l'apparition d'amidure MNH_2. Cette grande réactivité permet d'éviter l'emploi de solutions plus riches en alcalin qui mèneraient à la formation parasite d'amidure.

2°) - Préparation des dérivés M_xTiS_2 avec M = Fe, Co, Ni

Les composés sont préparés par action en tubes scellés du métal M pulvérulent sur le disulfure TiS_2. Les quantités convenables des deux constituants sont pesées avec précision, de façon à satisfaire à la formulation recherchée. Les deux poudres sont mélangées intimement puis portées au four en tube scellé de verre à 550°C. On effectue à cette température plusieurs cycles de chauffage entre lesquels le produit est finement broyé.

Dans le cas du nickel, ce traitement suffit. Pour le fer et le cobalt, qui se présentent sous forme d'une poudre beaucoup moins fine, un nouveau cycle de chauffage à 800°C, en tube scellé de silice, est nécessaire pour assurer une bonne homogénéité du composé. Dans tous les cas, le dernier cycle de chauffage s'achève par un refroidissement lent destiné à favoriser une répartition ordonnée des atomes métalliques introduits dans le réseau de TiS_2. De façon à diminuer les risques d'attaque chimique de l'enceinte réactionnelle, les tubes de silice sont revêtus intérieurement d'un mince film de carbone obtenu par pyrolyse d'acétone. Cette précaution ne s'est pas avérée utile dans le cas du nickel, la température de réaction étant relativement basse.

3°) - Méthodes de dosage

Les composés obtenus sont mis en solution par ébullition en milieu sulfurique concentré en présence de sulfate d'ammonium.

a) – Cas des dérivés métal alcalin - sulfure de titane (A_xTiS_2).

Les deux métaux sont dosés à partir de fractions connues de cette solution. Une étude préalable nous a conduit à considérer comme négligeable l'influence de la concentration de chacun des deux métaux sur le dosage de l'autre.

– le titane :

L'addition d'eau oxygénée à 110 volumes à la solution fait passer le titane à l'état d'ion peroxytitanyle. La couleur orangée ainsi obtenue permet le dosage colorimétrique du titane à 420 mμ . On dresse d'abord une courbe d'étalonnage :

densité optique = f (concentration en Ti)

On lit la densité optique de la solution à doser : la courbe d'étalonnage permet alors de déterminer la concentration en titane recherchée.

– le métal alcalin :

Les métaux alcalins, à l'exception du césium, sont dosés par spectrophotométrie d'émission. On établit au préalable une courbe d'étalonnage à l'aide de solutions de concentrations connues.

Le césium est dosé par spectrophotométrie d'absorption selon un mode opératoire très voisin de celui exposé pour les autres alcalins.

– le soufre :

Si les deux métaux peuvent être dosés sans inconvénient après attaque acide, il n'en va pas de même pour le soufre dont le dosage nécessite un mode particulier de mise en solution.

En effet, les méthodes classiques d'attaque d'une poudre par un acide ou par fusion alcaline conduisent à des résultats fortement erronés par défaut. De façon à éviter les pertes de soufre liées à ces types de mise en solution, nous avons réalisé en tubes scellés de pyrex l'attaque de nos composés par des mélanges $K_2CO_3 + Na_2CO_3 + Na_2O_2$. Une fois cette attaque terminée – à 450°C quelques heures suffisent – le tube scellé est ouvert avec précaution, la pression qui y règne pouvant être considérable.

Le produit de la fusion est repris par de l'eau oxygénée ammoniacale de façon à assurer l'oxydation totale du soufre en ions sulfate qui sont alors dosés par voie gravimétrique sous forme de sulfate de baryum.

b) – Cas des composés M_xTiS_2 avec M = Fe, Co, Ni

Titane et soufre sont dosés comme précédemment. Fer, cobalt et nickel sont dosés, soit par colorimétrie (fer), soit par complexométrie, à l'aide de solutions d'E.D.T.A.

c) – Résultats

A titre d'exemple, les résultats des dosages relatifs à un composé Na_1TiS_2 sont donnés ci-dessous :

% Na = 17,40 % Ti = 35,70 % S = 46,50

Ceci conduit à la formulation suivante :

$$Na_{1,02}TiS_{1,95}.$$

En dehors du fait que TiS_2 est non stoechiométrique, les résultats des dosages du soufre sont toujours inférieurs à la valeur théorique : ce fait a été vérifié par analyse de disulfures dont la formule avait été déterminée au préalable par grillage. En ce qui concerne le rapport $Na/_{Ti}$, sa valeur est satisfaisante; cependant, lors de l'étude de composés pauvres en alcalin, nous avons dû augmenter considérablement la prise d'essai pour garder une précision correcte. Il n'en reste pas moins que pour certaines phases dont la plage de composition est très restreinte, il est impossible de conclure à l'existence d'un composé ponctuel plutôt qu'à celle d'une phase dont le domaine serait peu étendu.

En ce qui concerne les dérivés M_xTiS_2 avec M = Fe, Co, Ni, les dosages donnent un très bon accord avec les résultats attendus. Nous avons ainsi vérifié, entre autres, la composition d'un produit considéré comme devant être $Ni_{0,25}TiS_2$. Les pourcentages obtenus :

% Ni = 11,25 ; % Ti = 37,63 ; % S = 49,9

permettent de conclure à la formule

$$Ni_{0,244}TiS_{1,98}$$

4°) - **Déterminations structurales sur poudres**

Selon les cas, ces déterminations ont été faites à l'aide de trois techniques différentes :

(a) les composés M_xTiS_2 avec M = Fe, Co, Ni, ont été étudiés à partir de diagrammes de poudre effectués sur chambre de Guinier.

Malgré les avantages bien connus de cette chambre à monochromateur incorporé, nous avons été gêné par le fond continu dû à la fluorescence du fer, du cobalt et du titane excités par la radiation $K\alpha$ du cuivre : lorsque les composés étudiés sont riches en fer ou en cobalt, l'intensité du rayonnement de fluorescence devient telle qu'il est très difficile de discerner les raies de surstructure. Nous avons tenté d'éliminer cette fluorescence en utilisant un tube à anticathode de molybdène. Cependant, ces essais n'ont pas été concluants, les raies étant beaucoup trop resserrées du fait de la faible valeur de la longueur d'onde.

Nous avons alors tenté d'éliminer le fond continu dû à la fluorescence grâce à la technique du film d'aluminium (1). Bien que fort employée par les auteurs cités, elle ne nous a pas apporté l'amélioration escomptée, sans doute parce que nos composés contiennent une très forte proportion d'éléments donnant naissance au phénomène de fluorescence. Heureusement, les composés nickel-sulfure de titane permettent d'obtenir des spectres X de très bonne qualité sur lesquels nous avons effectué la plupart de nos recherches structurales ; ces résultats ont ensuite été facilement transposés aux deux autres systèmes, alors qu'une démarche inverse nous eût posé de graves problèmes, du fait de la qualité assez médiocre de certains clichés relatifs aux systèmes $Fe-TiS_2$ et $Co-TiS_2$.

Les spectres obtenus sur chambre de Guinier ont été utilisés pour la détermination des paramètres cristallins. Une première estimation des paramètres permet d'attribuer à chaque raie un ou plusieurs groupes d'indices de Miller.

Ces valeurs quelque peu grossières sont ensuite affinées sur ordinateur IBM 1130 à l'aide de la méthode de Thewlis ou de celle des moindres carrés selon le cas.

(b) Les mesures d'intensités ont été effectuées pour le système Ni-TiS_2 à l'aide d'un diffractomètre enregistreur. La mesure de l'aire des pics permet de déterminer les intensités relatives des diverses raies de diffraction X. Les positions atomiques sont alors recherchées à l'aide d'un programme écrit en FORTRAN IV pour une machine IBM 1130.

(c) Ces deux techniques, basées sur l'utilisation d'une chambre de Guinier ou d'un diffractomètre enregistreur, n'ont pas pu être appliquées aux composés intercalaires métal alcalin-sulfure de titane dont l'oxydabilité exige l'utilisation d'échantillons isolés de l'atmosphère : la poudre à étudier est introduite, en boîte à gants, dans un capillaire de pyrex dont l'extrémité est ensuite scellée à la flamme, sous vide. Les échantillons ainsi préparés sont alors exposés aux rayons X dans une chambre Debye Scherrer PHILIPS de circonférence égale à 360 mm. Les spectres obtenus sont utilisés pour les déterminations paramétriques et pour les calculs de positions atomiques : l'intensité relative des raies est évaluée sur le film à l'aide d'un micro densitomètre Nonius. Les données ainsi obtenues sont traitées à l'aide du programme évoqué ci-dessus. Cette technique donne des résultats moins satisfaisants que le diffractomètre enregistreur. De plus, les dérivés intercalaires présentent un état de cristallisation nettement moins bon que celui des composés M_xTiS_2 (M = Fe, Co, Ni), et ce malgré des recuits prolongés. Il est par conséquent normal que les facteurs d'accord obtenus soient meilleurs dans le cas des dérivés M_xTiS_2 que dans celui des composés intercalaires.

5°) - Etude structurale sur monocristaux

Lorsque nous avons pu obtenir des monocristaux, nous les avons étudiés sur chambres de Laüe, Bragg, Weissenberg et précession de Buerger. Cependant, les cristaux obtenus ont rarement été d'une qualité suffisante pour autoriser une étude structurale complète. Même la simple recherche de la symétrie nous a parfois posé des problèmes ardus, certaines mailles observées présentant une légère déformation monoclinique tout en restant proches de la symétrie ternaire.

Dans le cas du composé $Co_{0,25}TiS_2$, la mise en œuvre d'une méthode de transport par l'iode a permis l'obtention de monocristaux utilisables pour mener

à bien une étude structurale complète : cette étude a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre automatique Nonius. Le meilleur accord entre intensités observées et intensités calculées a été recherché grâce à un programme d'affinement, par méthode de moindres carrés, écrit en FORTRAN IV pour ordinateur IBM 1130.

6°) - Mesures magnétiques et électriques

(a) Les mesures magnétiques ont été effectuées selon la méthode de Faraday. Elles ont été faites d'une part au laboratoire du Professeur Prigent, pour les intercalaires A_xTiS_2, d'autre part au laboratoire du Professeur Flahaut, par M.O. Gorochov, pour ce qui concerne les dérivés M_xTiS_2.

(b) Les mesures électriques ont été réalisées également en collaboration avec O. Gorochov, partiellement à Nantes, pour les échantillons frittés, partiellement au laboratoire du Professeur Flahaut pour les échantillons monocristallins.

Les déterminations sur poudre ont été faites selon la méthode des quatre pointes (10) après frittage du composé pulvérulent.

Les mesures sur cristaux ont été effectuées selon la méthode de Van der Pauw (11) : quatre contacts sont réalisés par des soudures à l'indium sur le pourtour d'un cristal en forme de plaquette (fig. 4).

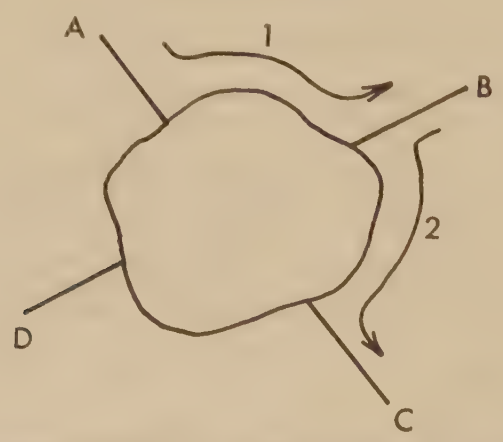


Fig. 4.– Montage d'un cristal pour effectuer des mesures de conductivité électrique selon la méthode de Van der Pauw.

On fait passer le courant entre A et B ; on mesure alors la différence de potentiel entre C et D et l'intensité électrique entre A et B : le rapport de ces deux valeurs donne la résistance R_1. De même, on détermine la valeur R_2 en faisant passer le courant entre B et C, et en mesurant la différence de potentiel entre D et A.

Si d représente l'épaisseur du cristal et ρ sa résistivité, on a :

$$\exp\left(-\Pi R_1 \frac{d}{\rho}\right) + \exp\left(-\Pi R_2 \frac{d}{\rho}\right) = 1$$

Cette relation peut s'écrire sous la forme

$$\rho = \frac{\Pi d}{\mathrm{Log}\, 2} \quad \frac{(R_1 + R_2}{2} \; f \left(\frac{R_1}{R_2}\right)$$

f est fonction uniquement du rapport $\frac{R_1}{R_2}$ et satisfait à la relation

$$\frac{R_1 - R_2}{R_1 + R_2} = f \; \mathrm{arccosh} \left[\frac{\exp\,(\mathrm{Log}\; 2/f)}{2}\right]$$

Des abaques permettent de déterminer f à partir du rapport $\frac{R_1}{R_2}$: il est ainsi très facile de remonter à la valeur de la résistivité ρ ou de la conductivité σ.

''''''''''

PREMIERE PARTIE

LES SYSTEMES A - TiS_2 avec A = Li, Na, K, Rb, Cs

L'étude structurale des systèmes métal alcalin-disulfure de titane nous a permis de définir trois types de comportement ; aussi traiterons-nous successivement du cas du lithium, de celui du sodium et enfin de l'ensemble homogène que forment potassium, rubidium et césium.

CHAPITRE I

LE SYSTEME LITHIUM - DISULFURE DE TITANE

I - EXPLORATION EXPERIMENTALE

En tubes scellés, à la température ordinaire, l'action de solutions de lithium dans l'ammoniac liquide sur TiS_2 mène à une phase unique qui s'étend de $x = 0$ à $x = 1$. La continuité observée depuis $x = 0$ (TiS_2) se traduit sur les diagrammes X par une évolution continue à partir du spectre de TiS_2 : les spectres des échantillons sont tous parfaitement indexables dans le système hexagonal, par référence à l'édifice de TiS_2 (tableau I de l'annexe) ; de plus, les paramètres évoluent en fonction de la teneur x en lithium ainsi que le montre la figure 5.

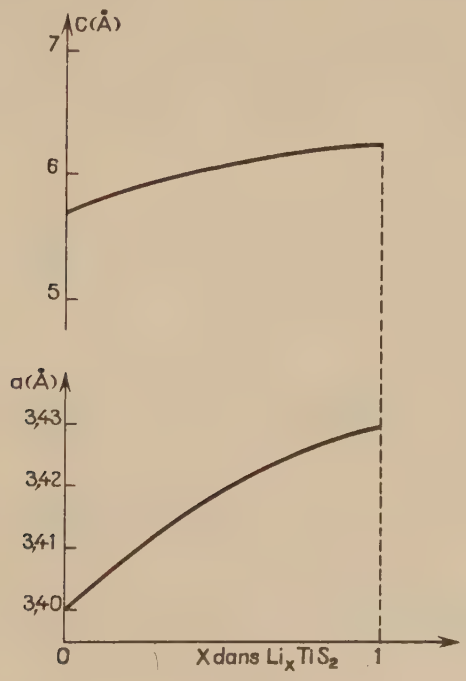


Fig. 5. — Li_xTiS_2 : Evolution des paramètres cristallins avec x.

Aucune raie nouvelle impliquant une surstructure n'a pu être observée, même après de longs recuits, et dans le cas d'échantillons de compositions "a priori" favorables, telles que $Li_{0,25}TiS_2$, $Li_{0,33}TiS_2$, $Li_{0,50}TiS_2$, $Li_{0,66}TiS_2$, $Li_{0,75}TiS_2$: pour de telles valeurs de x, on pourrait en effet envisager une répartition ordonnée entre atomes de lithium et sites demeurés vides ; cependant l'intensité d'éventuelles raies de surstructure serait alors extrêmement faible, puisque liée au facteur de diffusion atomique du lithium.

II - ETUDE STRUCTURALE

La continuité observée depuis x = 0 jusqu'à x = 1, suggère un passage classique CdI_2 - NiAs. Cependant, ce schéma simple n'a pu être établi qu'après recours à des procédés indirects d'approche. Les difficultés rencontrées ont été les suivantes :

– Nous n'avons jamais pu obtenir d'échantillons monocristallins. Tous les agents de "transport", par exemple l'iode ou le brome, réagissent vivement avec nos produits. Nous aurons l'occasion de revenir sur ce fait lors de l'étude du comportement chimique, au chapitre IV. Nous avons tenté une réaction entre cristaux de TiS_2, obtenus au préalable, et solutions de lithium dans l'ammoniac liquide. La réaction intervient de la même manière qu'en partant du sulfure pulvérulent et les cristaux se conservent. Toutefois, les spectres X révèlent une très mauvaise organisation, aussi n'avons-nous pu aller plus loin que la confirmation de la symétrie trigonale.

– Les diagrammes de poudre sont de bonne qualité, après recuit des échantillons, mais comportent un nombre restreint de raies.

– Le lithium contribue de façon excessivement faible aux intensités diffractées. Aucun repère tel que l'existence de surstructures ne nous a permis la formulation d'hypothèses de travail. Nous verrons que la reconnaissance de mailles multiples de celle de TiS_2 sera une précieuse indication lors de l'étude des autres systèmes métal alcalin-disulfure de titane.

La maille de TiS_2 ne semblant pas subir de bouleversements depuis $x = 0$ jusqu'à $x = 1$, deux types de sites peuvent s'offrir au lithium : les sites 0, 0, 1/2 avec passage classique CdI_2 - NiAs et les sites 1/3, 2/3, z ($z \simeq \frac{5}{8}$) homologues des positions 1/3, 2/3, z' ($z' \simeq \frac{1}{4}$) occupées par le soufre. La première hypothèse a été illustrée par White et Pinch (12) pour $LiCrS_2$, la seconde par Rouxel et Trichet (13) au sujet de $Ni_{0,50}ZrS_2$. Cette dernière possibilité concerne toutefois des édifices $MM'S_2$ où les métaux M et M' diffèrent notablement par la taille : la première proposition apparaît donc a priori comme la plus vraisemblable. $LiTiS_2$ présente d'ailleurs tous les caractères d'une isotypie avec $LiCrS_2$.

Pour lever l'ambiguïté, nous avons effectué des calculs de facteur de reliabilité en plaçant le lithium dans les deux types de sites, mais l'incidence de cet alcalin sur les intensités diffractées étant faible, nous avons conjugué cette détermination avec une méthode de vérification indirecte basée sur l'observation suivante : dans $LiCrS_2$, l'occupation des sites 0 0 1/2 par le lithium a comme corollaire un déplacement des atomes de soufre (1/3, 2/3, z et 2/3, 1/3, $\bar{z}$) vers des positions correspondant à des valeurs de z inférieures à la valeur "idéale" $z = 1/4$. Au contraire, dans une structure de type Ni_xZrS_2, le soufre voit sa cote z augmenter. Nous avons alors recherché si le déplacement du soufre dans un sens ou dans l'autre était susceptible ou non de déterminer une amélioration du facteur R.

– Sites octaédriques (type NiAs) ou sites tétraédriques (type Ni_xZrS_2).

Malgré le faible facteur de diffusion atomique du lithium, l'essai des deux types de positions se traduit par des différences quant aux valeurs respectives du facteur de reliabilité. Dans le premier cas, R vaut 0,22, dans le second cas, il vaut 0,27. Par ailleurs, en faisant abstraction du lithium, R prend la valeur 0,25 : l'introduction du lithium en sites octaédriques favorise un abaissement de R, alors que son introduction en sites tétraédriques est défavorable.

– Affinage des positions du soufre :

La remarque précédente rend donc peu probable l'occupation des sites tétraédriques. Les tentatives d'affinage faites sur la base de cette hypothèse

se sont révélées infructueuses : il n'est pas possible d'améliorer R en jouant sur les différentes variables.

Par contre, si on place le lithium (fig. 6) en site b (0, 0, 1/2), on observe en faisant varier la cote z du soufre, un minimum très net du facteur R pour la valeur z = 0,228 (R = 0,15).

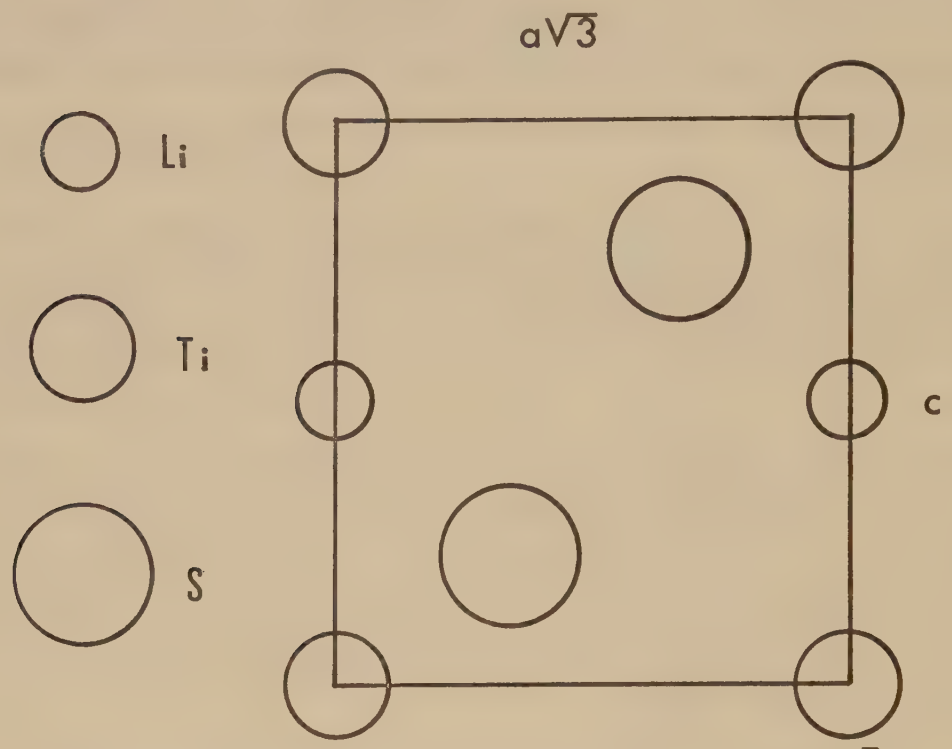


Fig. 6.– Section de la maille de $LiTiS_2$ par un plan $11\bar{2}0$

Dans de tels édifices, à anisotropie géométrique très marquée, les calculs structuraux, s'ils prennent appui sur des spectres d'échantillons polycristallins, doivent être menés en évitant de tenir compte des réflexions 0 0 l, les plus sensibles précisément à l'orientation préférentielle des cristallites. Le facteur R obtenu en éliminant les réflexions 0 0 l vaut ici R = 0,12 (tableau II de l'annexe) ; cette valeur demeure relativement élevée, mais compte tenu des modes particuliers d'élaboration de nos dérivés et de leur caractère intercalaire sur lequel nous reviendrons, elle nous semble cependant probante. Les remarques sur la cote z du soufre, la taille de l'ion Li^+ (0,68 Å) voisine de celle d'ions

comme Fe^{++}, qui occupent fréquemment des sites octaédriques dans les édifices sulfurés, l'isotypie enfin avec $LiCrS_2$ sont autant de justifications indirectes du modèle proposé. Nous pensons donc, malgré les difficultés auxquelles nous nous sommes heurté, avoir établi de façon certaine l'appartenance de $LiTiS_2$ au type NiAs.

''''''''''

CHAPITRE II

LE SYSTEME SODIUM-DISULFURE DE TITANE

I - SUCCESSION ET LIMITES DES PHASES OBSERVEES

En faisant varier de façon progressive la valeur du rapport Na/TiS_2 nous avons pu dégager les résultats suivants :

1°) A la température ordinaire, en tube scellé, on peut atteindre pour le produit formé la composition Na_1TiS_2. Nous avons pour cela réalisé l'attaque de TiS_2 par des solutions contenant exactement la quantité d'alcalin calculée pour satisfaire à cette composition. La coloration bleue disparaît rapidement. Les dosages de vérification, effectués sur un produit résultant d'une interaction réalisée en moins de dix minutes, montrent que la totalité du sodium mis en œuvre se retrouve au sein de notre composé :

	Ti	S	Na
% trouvés	35,70	46,50	17,40
% théoriques	35,48	47,49	17,03

$NaTiS_2$ présente un diagramme X original (tableau III de l'annexe) légèrement différent de celui avancé par Rüdorff pour $Na_{0,80}TiS_2$.

La mise en œuvre de quantités d'alcalin supérieures à celles qu'exige le rapport $Na/TiS_2 = 1$ n'a jamais permis d'obtenir un composé plus riche en sodium que Na_1TiS_2. L'excès d'alcalin entraine le maintien de la coloration bleue

de la solution, avant de conduire à la formation d'amidure $NaNH_2$.

2°) En diminuant la quantité de sodium, nous avons pu établir l'existence de trois phases Na_xTiS_2 ($0 < x \leqslant 1$) séparées par des domaines biphasés :

– La première correspond à $0,79 < x \leqslant 1$. Les distances réticulaires évoluent alors de façon continue à partir de celles de Na_1TiS_2.

– La deuxième couvre le domaine de composition défini par $0,38 < x < 0,72$. Le spectre Debye-Scherrer de cette seconde phase, très proche géométriquement de celui de la première, en diffère essentiellement par les intensités de certaines raies (tableau IV de l'annexe).

– La troisième se manifeste seule pour $0,17 < x < 0,33$. Son spectre est donné dans le tableau V de l'annexe.

La figure 7 rend compte de la succession des phases et des domaines biphasés en fonction de x. La connaissance des limites de phases résulte d'une étude de variations des paramètres en fonction de la composition ; la précision sur ces déterminations est de $\Delta x = \pm 0,02$.

II - STRUCTURE DES PHASES Na_xTiS_2

Rüdorff a suggéré dans le cas de $Na_{0,80}TiS_2$ une structure de type $NaHF_2$. L'étude structurale que nous avons menée devait faire apparaître toute la complexité du problème. Les deux premières phases obtenues présentent des diagrammes de poudre dérivés directement de celui de TiS_2 avec exaltation du paramètre c et conservation de a. Ceci suggère dans les deux cas une occupation par l'alcalin de sites disponibles entre les feuillets successifs TiS_2, de manière à former des couches perpendiculaires à l'axe c. Nous avons pensé que les deux phases observées pouvaient correspondre à la pratique par l'alcalin de coordinences différentes entre feuillets sulfurés. Nous proposerons au chapitre IV un mécanisme, inspiré par la nature des liaisons échangées et susceptible de rendre compte de cette modification structurale.

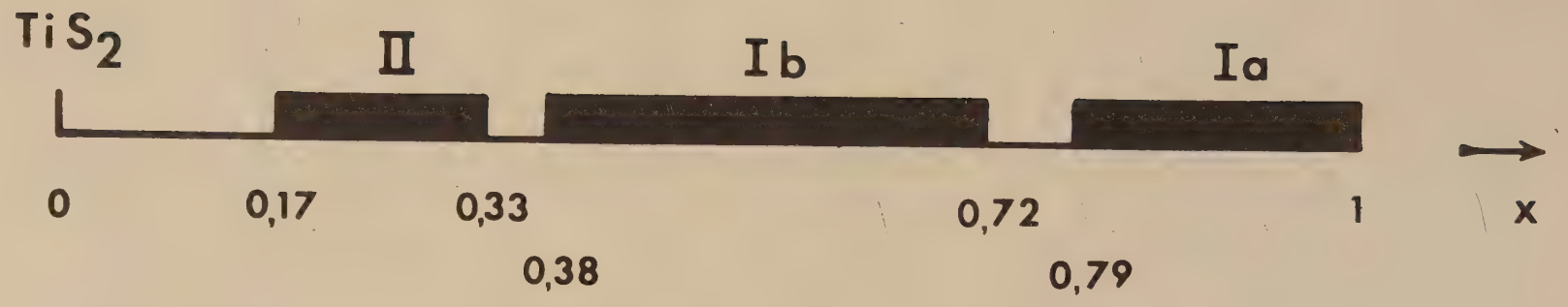


Fig. 7 — LE SYSTEME Na_xTiS_2

Si ces deux premières phases présentent des spectres X géométriquement très voisins, elles se différencient cependant notablement :

– l'intensité diffractée par certains plans réticulaires est très différente, d'une phase à l'autre : telle raie, très intense pour la première phase, devient pratiquement imperceptible pour la seconde, et vive versa ;

– tout au long du domaine d'existence de chacune de ces deux phases, les paramètres cristallographiques évoluent en fonction de la teneur en alcalin (fig. 8). Or, d'une phase à l'autre, le sens de ces variations est inversé. Nous verrons au chapitre IV que ce fait s'explique parfaitement en fonction du type des sites occupés par l'alcalin dans chacun des deux types structuraux.

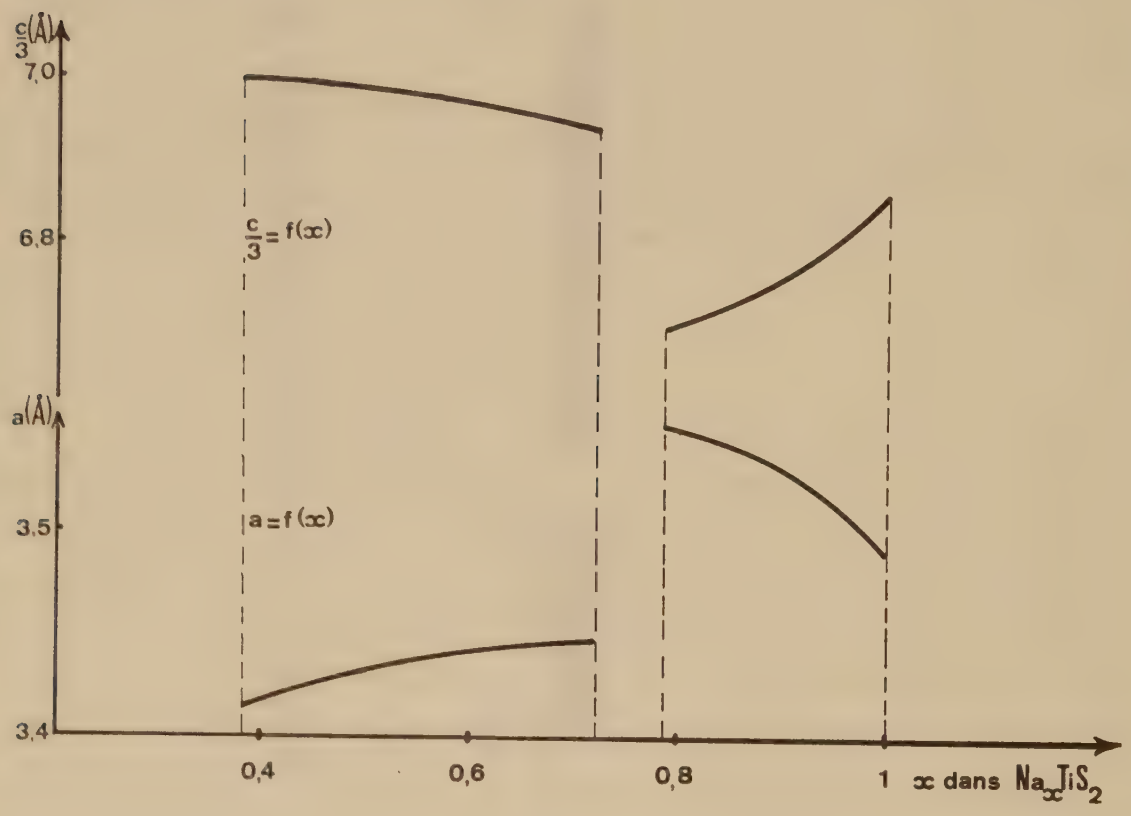


Fig. 8.– Variations des paramètres en fonction de x – phases Ia et Ib.

A) Caractéristiques cristallographiques de la première phase (Ia)

L'examen du spectre de Na_1TiS_2 fait apparaître une certaine analogie avec le diagramme de TiS_2 : l'édifice obtenu dérive de celui de TiS_2 avec conservation du polygone de base, le paramètre c étant approximativement triplé. Cette nouvelle périodicité en 3c' est en accord avec un édifice de type $NaHF_2$. Par ailleurs, l'examen des distances interréticulaires de $NaTiS_2$ permet de mettre en évidence la condition d'existence $-h+k+l = 3n$, caractéristique des groupes rhomboédriques en description hexagonale. La densité mesurée (d = 3,02) implique la présence de trois motifs $NaTiS_2$ par maille élémentaire (d_{calc} = 3,11).

L'isotypie avec un édifice $NaHF_2$, suggérée par tous ces faits, s'est trouvée confirmée par les calculs structuraux effectués à partir d'intensités mesurées, à l'aide d'un microdensitomètre Nonius, sur des spectres de poudres de produits longuement recuits à 250°C.

Le meilleur accord entre intensités observées et intensités calculées a été obtenu en utilisant les positions autorisées par le groupe $R\bar{3}m$ de $NaHF_2$.

Nous plaçons

- le titane en positions 3a (0, 0, 0 d'homologues 1/3, 2/3, 2/3 et 2/3, 1/3, 1/3)

- le sodium en positions 3b (0, 0, 1/2, d'homologues 1/3, 2/3, 1/6 et 2/3, 1/3, 5/6)

- le soufre en positions 6c (0, 0, z, d'homologues 1/3, 2/3, 2/3+z ; 2/3, 1/3, 1/3+z ; 0, 0, $\bar{z}$; 1/3, 2/3, 2/3-z et 2/3, 1/3, 1/3-z).

Nous avons étudié l'évolution du coefficient de reliabilité en fonction de la seule inconnue, la cote z du soufre. R atteint sa valeur minimale, 0,12, pour z_s = 0,274.

La figure 9 représente la structure de Na_1TiS_2 où les deux métaux présentent un environnement sulfuré octaédrique.

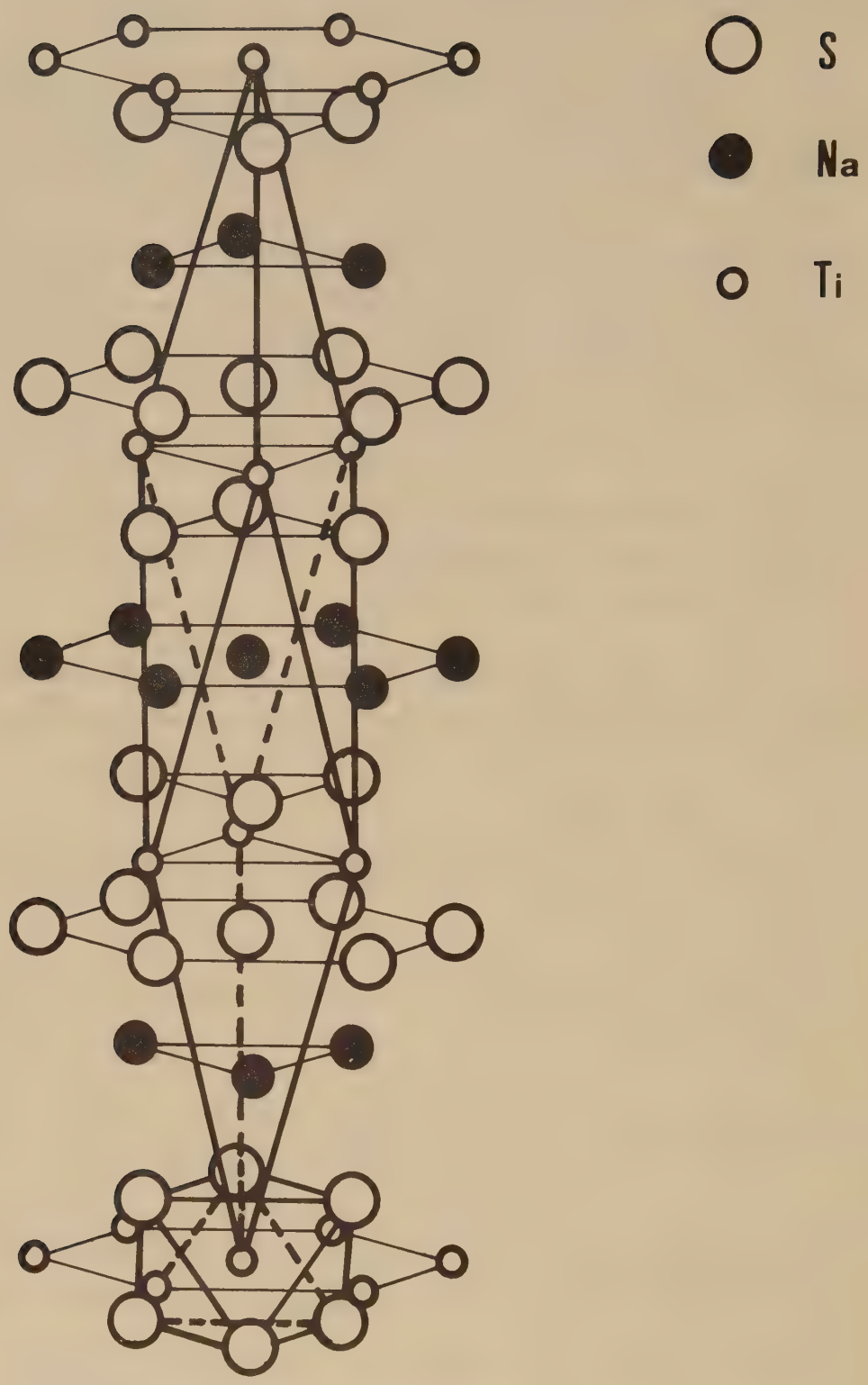


Fig. 9.–Structure de Na_1TiS_2.

Le passage structural du type CdI_2 au type $NaHF_2$ s'explique simplement : le polygone de base de la maille du disulfure d'accueil est conservé, tandis que l'alcalin s'insère entre feuillets MS_2. De plus, la disposition de l'alcalin ne se retrouve identique à elle-même que toutes les trois couches, ce qui implique le triplement du paramètre c de la maille de départ. Cependant, l'insertion de l'alcalin contraint certains feuillets MS_2 à un glissement horizontal : aussi, la maille de Na_1TiS_2 ne peut-elle pas être considérée comme la simple superposition de trois mailles de TiS_2 ayant accueilli trois couches intercalaires d'alcalin, comme le montre la figure 10. La phase Ia s'étend depuis Na_1TiS_2 jusqu'à $Na_{0,79}TiS_2$. Tout au long de cette phase c augmente avec x tandis que a diminue : nous reviendrons sur ce fait au chapitre IV. Titane et sodium présentent tous deux un environnement sulfuré octaédrique. $NaTiS_2$ est isotype de $NaSnS_2$ (14) et $KZrS_2$ (15).

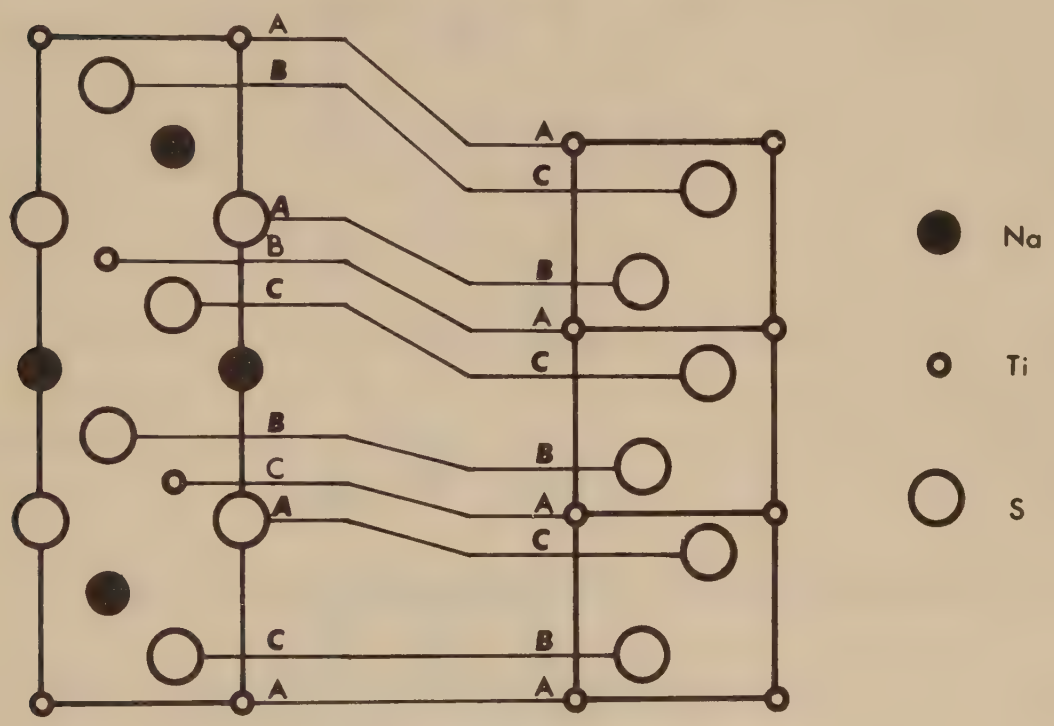


Fig. 10.– Comparaison des structures de $NaTiS_2$ (à gauche) et de TiS_2 (trois mailles superposées, à droite).

B) Caractéristiques cristallographiques de la seconde phase (Ib)

Le spectre Debye-Scherrer d'un produit de composition $Na_{0,55}TiS_2$, recuit sous vide pendant trois semaines, est donné dans le tableau IV de l'annexe. Ce spectre dérive également de celui de TiS_2 par conservation du paramètre a, le paramètre c étant de l'ordre de 3c'. Il y a encore trois motifs Na_xTiS_2 par maille élémentaire (d_{mes} = 2,82 pour d_{calc} = 2,91) et seules apparaissent les raies dont les indices satisfont à la règle $-h+k+l = 3n$ des groupes rhomboédriques en description hexagonale. Mais cette fois, les positions atomiques particulières prévues par le groupe de $NaHF_2$ ne sont pas les plus favorables et nous avons dû considérer les positions plus générales autorisées par les groupes R3 et R3m. Tous les atomes occupent alors les positions :

3a : 0, 0, z; 2/3, 1/3, 1/3 + z; 1/3, 2/3, 2/3 + z.

Le facteur R s'abaisse à 0,10 pour les cotes z suivantes :

$$z\ Na = 0,83$$
$$z\ Ti = 0,00$$
$$z\ S_I = 0,40$$
$$z\ S_{II} = 0,61$$

Cette structure est illustrée par la figure 11, elle caractérise une gamme de composition qui s'étend de $Na_{0,38}TiS_2$ à $Na_{0,72}TiS_2$. c augmente avec x alors que a diminue (fig. 8). L'environnement sulfuré du sodium est prismatique, tandis que celui du titane reste octaédrique.

C) Caractéristiques cristallographiques de la troisième phase (phase II)

Cette phase couvre la plage de composition Na_xTiS_2 définie par les valeurs limites x = 0,17 et x = 0,33. Les diagrammes de poudre sont indexables selon une maille hexagonale ayant le paramètre a de TiS_2 et un paramètre c de l'ordre de 6c'. Par exemple, pour la composition $Na_{0,33}TiS_2$, les paramètres sont :

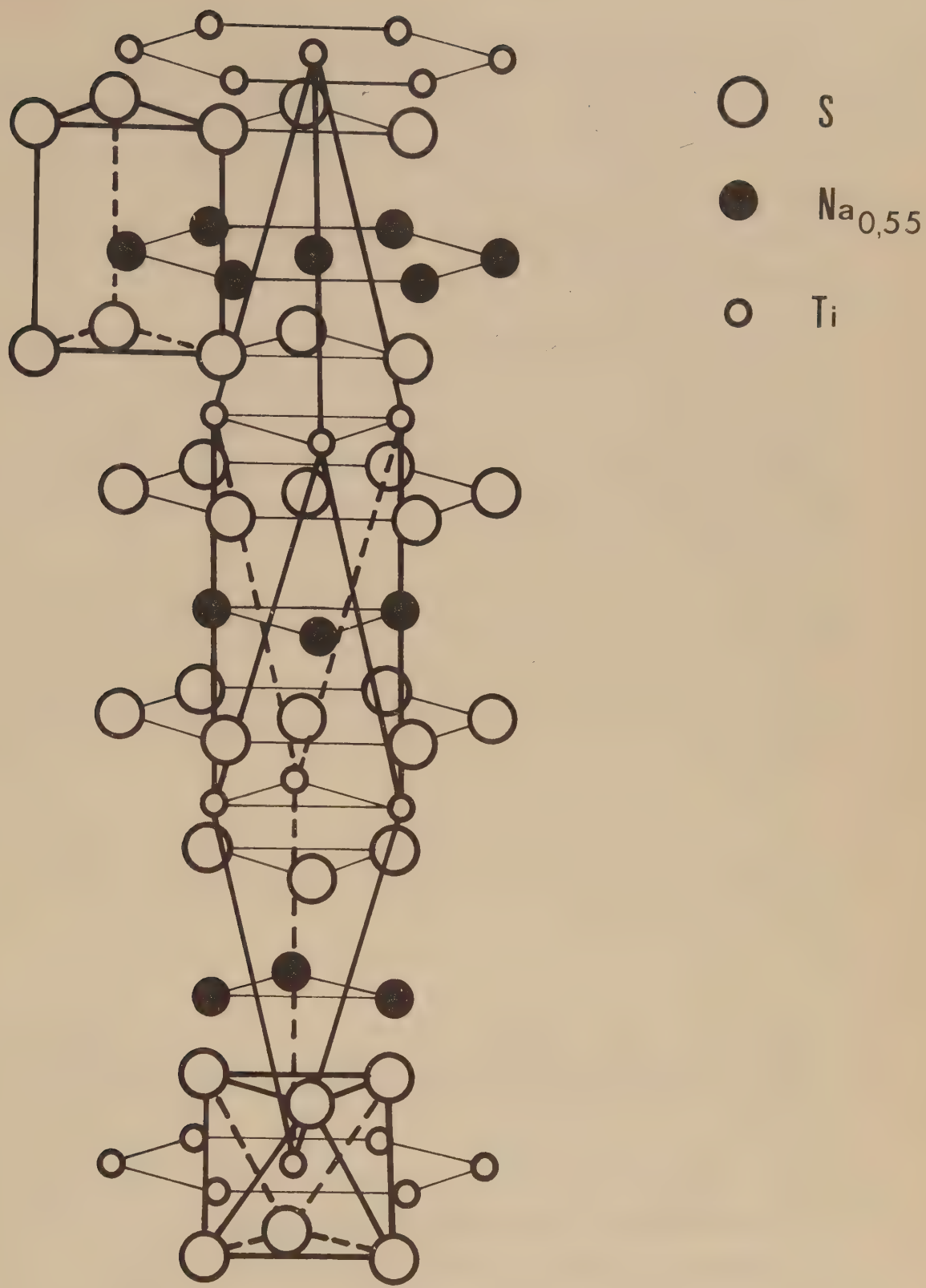


Fig. 11.– Structure de $Na_{0,55}TiS_2$.

$a = 3,406$ Å $\simeq$ $a\ (TiS_2)$

$c = 38,13$ Å $\simeq$ $3c\ (NaTiS_2) + 3c\ (TiS_2)$; soit

$6c\ (TiS_2) + 3\Delta c$

Le paramètre c correspond à l'empilement de six mailles TiS_2 ayant accueilli trois couches de sodium.

Cette phase est de type II : nous appelons ainsi une phase dans laquelle l'alcalin occupe une sur deux des couches de sites disponibles. La nécessité de prendre en compte un empilement de six mailles TiS_2 implique par ailleurs que la disposition de l'alcalin ne se retrouve identique à elle-même que toutes les trois couches, exactement comme dans les phases I. Selon l'axe c, la succession des feuillets est la suivante :

... Ti S Na S TiS □ S Ti S Na S Ti S □ S Ti S Na S ...

On peut donc représenter cette phase Na_xTiS_2 sous la forme STiS Na_{2x} STi S□ : ceci montre que le peuplement de chaque couche d'alcalin est 2x.

Il n'est pas possible de déterminer la coordinence de l'alcalin d'après l'exaltation ΔC observée. Un calcul élémentaire selon le modèle

$$3\ c\ (TiS_2) + 3c\ (Na_xTiS_2)$$

donne 37,8 Å dans l'hypothèse "prismatique" pour $x = 0,33$. Mais ce calcul ne peut être fait dans l'hypothèse "octaédrique" que par extrapolation de la courbe $c = f(x)$, ce qui donnerait ici 37,2 Å.

Ces résultats ne sont guère concluants, surtout si l'on considère, ce qui est fort vraisemblable, que les couches vides d'alcalin jouent, du point de vue des paramètres, un rôle non négligeable sur lequel nous reviendrons au chapitre IV.

Par ailleurs, au sujet des phases I, nous avons remarqué d'importantes variations des intensités diffractées par certains plans "sensibles" en fonction de la géométrie des sites occupés par l'alcalin. Ainsi, dans la phase I octaédrique, la réflexion 104 est très forte et la raie 015 absente ou très faible. Au contraire, dans la phase I prismatique, la raie 104 disparaît ou devient très faible alors que la raie 015 est la plus intense*. Si nous nous référons au spectre de la phase II (tableau V de l'annexe), la réflexion 018 qui joue le rôle de la 104 dans une phase I est intense, alors que la réflexion 1 . 0 . 10 qui remplacerait la 015 n'apparaît pas, aussi la coordinence octaédrique semble-t-elle la plus probable.

Le système $Na - TiS_2$ mène donc à un jeu de trois phases non stoechiométriques Na_xTiS_2 ; les deux premières sont de type I, la dernière de type II. Seuls les modèles structuraux des phases I ont pu être totalement définis : l'une appartient au type "octaédrique", l'autre au type "prismatique". Les valeurs relativement élevées des facteurs R (0,12 et 0,10) traduisent une cristallisation imparfaite ; cependant l'isotypie avec les nombreuses séries d'intercalaires déjà élaborées (A_xSnS_2, A_xZrS_2), l'application de la méthode des "plans sensibles" de Cousseau, Trichet, Rouxel, ne laissent subsister aucun doute sur la validité de ces modèles.

****

* En prenant appui sur ces remarques, J. Cousseau, L. Trichet et J. Rouxel ont établi une méthode générale permettant de choisir entre coordinence octaédrique et coordinence prismatique pour l'alcalin dans un composé A_xMS_2. Cette méthode, tout à fait analogue à celle qui permet de calculer le taux d'inversion d'un spinelle, confirme totalement nos modèles.

Après simplification, l'expression des facteurs de structure, pour les deux jeux de raies considérés, se réduit à :

h k l	coordinence octaédrique	coordinence prismatique
1 0 4 0 2 4 2 1 4	$3(f_{M'} + xf_M + 2f_S \cos 8\alpha\pi)$ (1)	$[f_{M'} - xf_M \cos\pi/3 - f_S \cos(1/3-8\beta)\pi - f_S \cos(1/3-8\beta')\pi]$ $- i[xf_M \sin\pi/3 + f_S \sin(1/3-8\beta)\pi - f_S \sin(1/3-8\beta')\pi]$
0 1 5 2 0 5 1 2 5	$3(f_{M'} - xf_M - 2f_S \sin 10\alpha\pi)$ (2)	$f_{M'} + xf_M \cos\pi/3 + f_S \cos(1/6-10\beta)\pi + f_S \cos(1/6-10\beta')\pi$ $- i[xf_M \sin\pi/3 - f_S \sin(1/6-10\beta)\pi + f_S \cos(1/6-10\beta')\pi]$

où α et β représentent le déplacement du soufre par rapport à sa cote z idéale.

Dans le cas du dérivé $KZrS_2$, le rapport I_{104}/I_{105} est égal à 270 si on place le potassium en site octaédrique et à 0,33 dans l'hypothèse d'un environnement prismatique.

CHAPITRE III

LES SYSTEMES A_xTiS_2 AVEC A = K, Rb, Cs

I - SUCCESSION DES PHASES

Dans chacun de ces systèmes, trois phases ont été caractérisées. La première couvre une plage de composition assez vaste tandis que les deux autres possèdent un domaine d'existence en général si restreint qu'il est difficile d'affirmer en toute certitude qu'elles ne sont pas ponctuelles. Le tableau ci-dessous rend compte des limites inférieures et supérieures des différentes phases :

alcalin	phase IV	phase II	phase I
K	$0,06 < x < 0,08$	$0,14 < x < 0,16$	$0,20 < x \leqslant 1$
Rb	$0,04 < x < 0,06$	$0,12 < x < 0,32$	$0,42 < x \leqslant 1$
Cs	$0,03 < x < 0,04$	$0,08 < x < 0,10$	$0,56 < x \leqslant 1$

Les figures 12, 13 et 14 illustrent la succession des phases et domaines biphasés pour chacun des trois systèmes.

Les tableaux VI à XIV (annexe) donnent les spectres Debye-Scherrer des neuf phases observées.

Sur les figures 15, 16 et 17, nous avons porté les variations paramétriques en fonction de la composition.

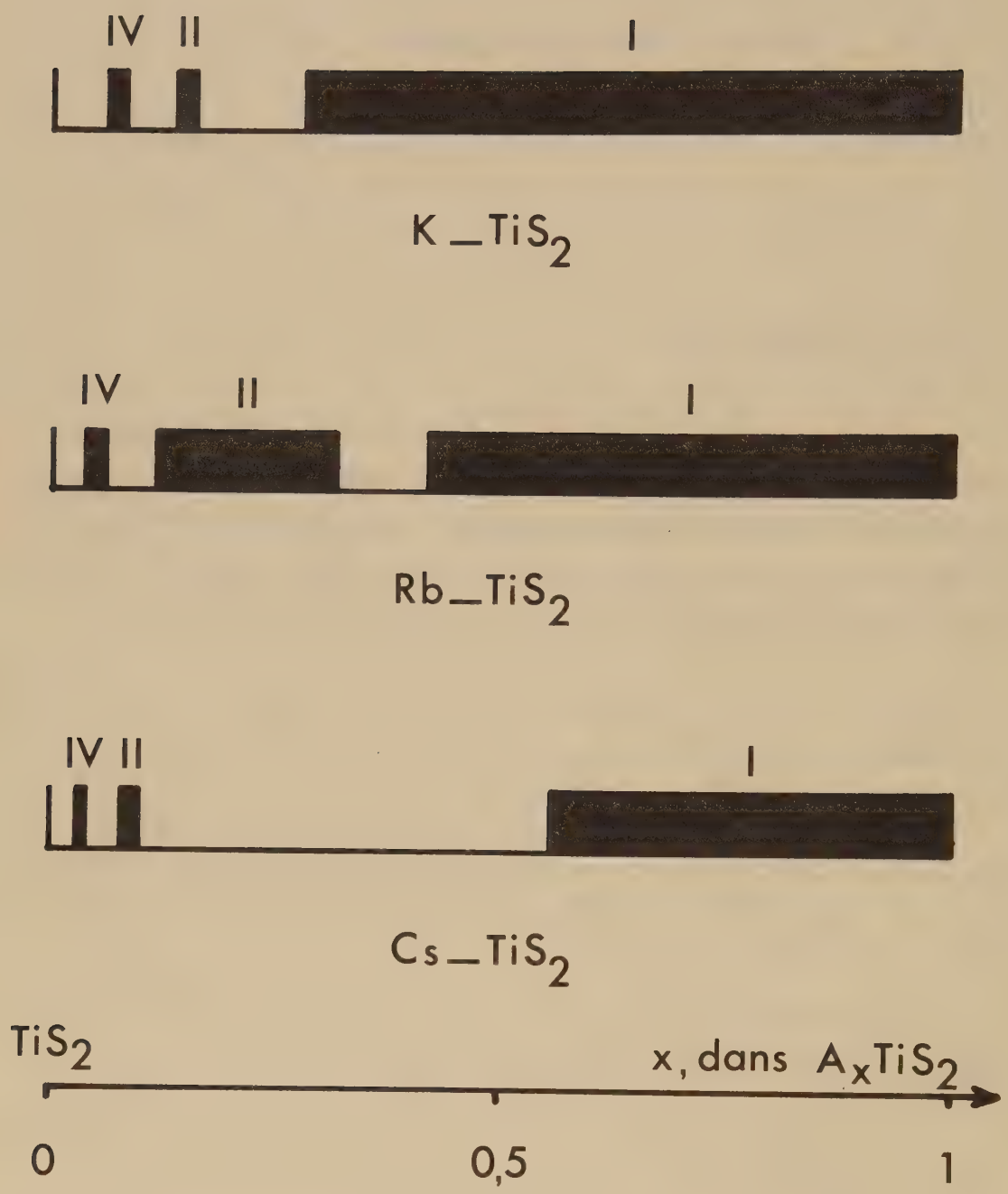


Fig. 12, 13 et 14.– Les systèmes K – TiS_2, Rb – TiS_2 et Cs – TiS_2.

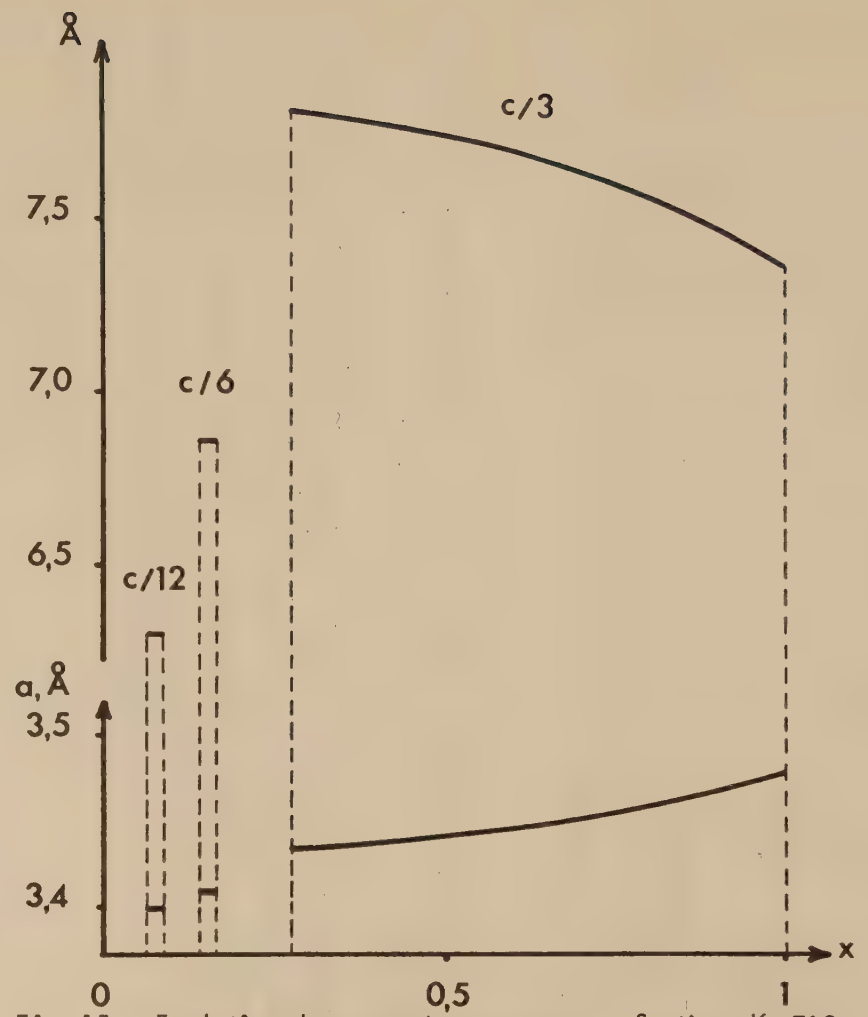


Fig. 15.– Evolution des paramètres avec x – Système K_xTiS_2.

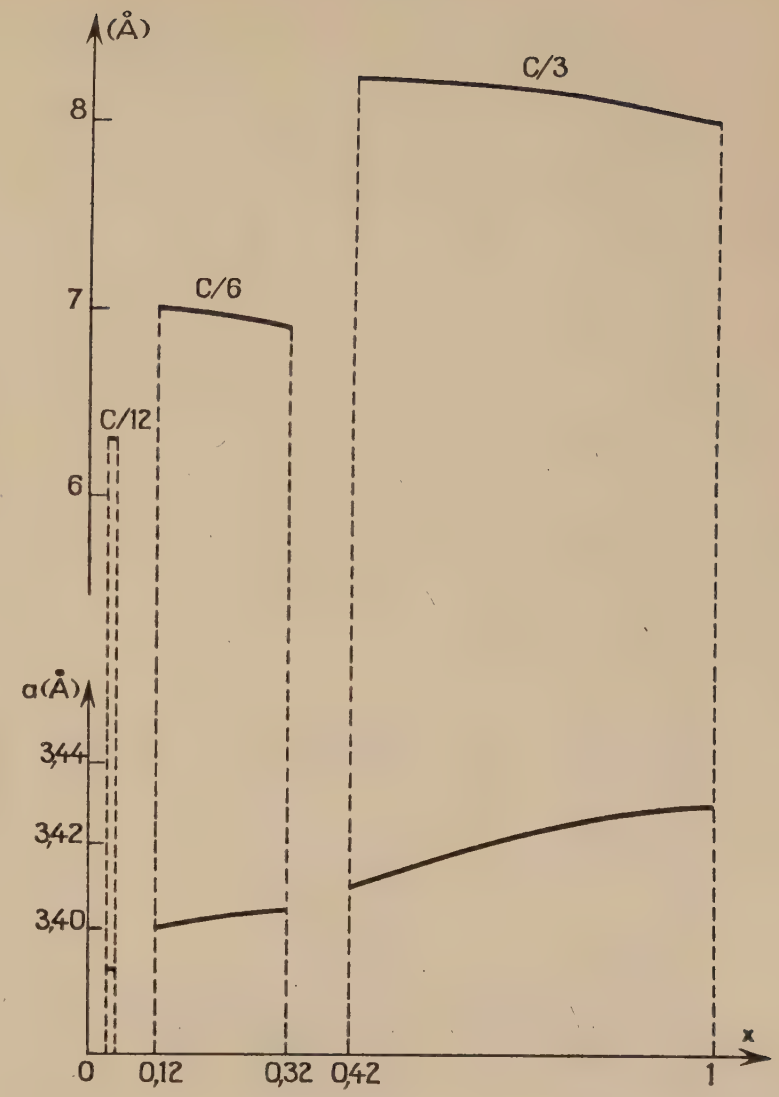


Fig. 16.– Evolution des paramètres avec x – Système Rb_xTiS_2.

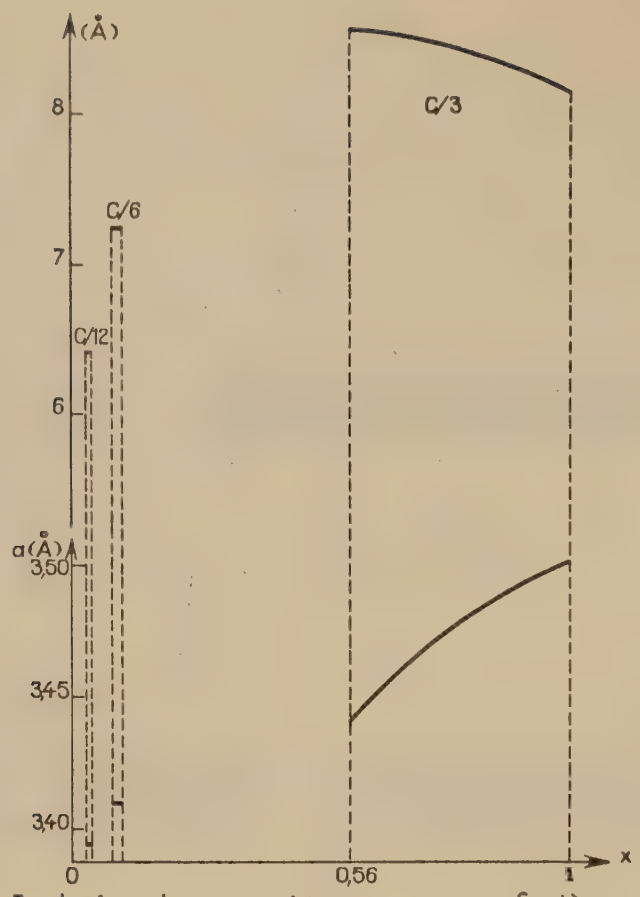


Fig. 17.– Evolution des paramètres avec x – Système Cs_xTiS_2.

II - LES PHASES DE TYPE I

Leurs spectres X sont tous indexables par référence à l'édifice de TiS_2 et avec une multiplicité a', 3c'. Par ailleurs, les lois de variation des paramètres cristallins suggèrent une similitude avec le modèle Na_xTiS_2 Ib et non avec Ia.

Le tableau ci-dessous rassemble les valeurs des paramètres des trois dérivés A_1TiS_2:

alcalin	K	Rb	Cs
a (Å)	3,48 ± 0,01	3,43 ± 0,01	3,50 ± 0,01
a (Å)	22,8 ± 0,1	24,3 ± 0,1	24,6 ± 0,1

Les calculs structuraux ont été menés en fonction de l'isotypie évidente avec la phase Ib du sodium. Le groupe spatial est R3 ou R3m, la coordinence de l'alcalin est prismatique. Tous les atomes ont été placés en positions 3a :

0,0,z ; 1/3, 2/3, 2/3 + z ; 2/3, 1/3, 1/3 + z

Seuls les dérivés du potassium et du rubidium ont présenté des spectres X de qualité suffisante pour autoriser une étude structurale complète ; cependant, l'examen du spectre du dérivé du césium ne laisse aucun doute sur la coordinence prismatique de l'alcalin : la raie 015 est en effet très intense alors que la raie 104 est très faible.

Le meilleur accord entre intensités calculées et intensités observées est réalisé pour les valeurs suivantes des diverses cotes z :

cotes	K	Rb
z_A	$0,82_5$	$0,78_8$
z_{Ti}	$0,99_9$	$0,00_0$
z_{S_I}	$0,39_1$	$0,37_8$
$z_{S_{II}}$	$0,62_4$	$0,61_2$
R	0,14	0,14

Pour la composition A_1TiS_2, le paramètre c, et par conséquent l'exaltation paramétrique Δc, augmentent avec le rayon ionique de l'alcalin de façon linéaire ainsi qu'en témoigne la figure 18. Ceci confirme par ailleurs l'appartenance de Cs_1TiS_2 au type structural Ib de K_1TiS_2 et Rb_1TiS_2. Il est possible d'ailleurs de prendre en considération pour ce schéma la phase prismatique Ib du sodium : les quatre points correspondant à la composition $A_{0,70}TiS_2$ par exemple sont parfaitement alignés.

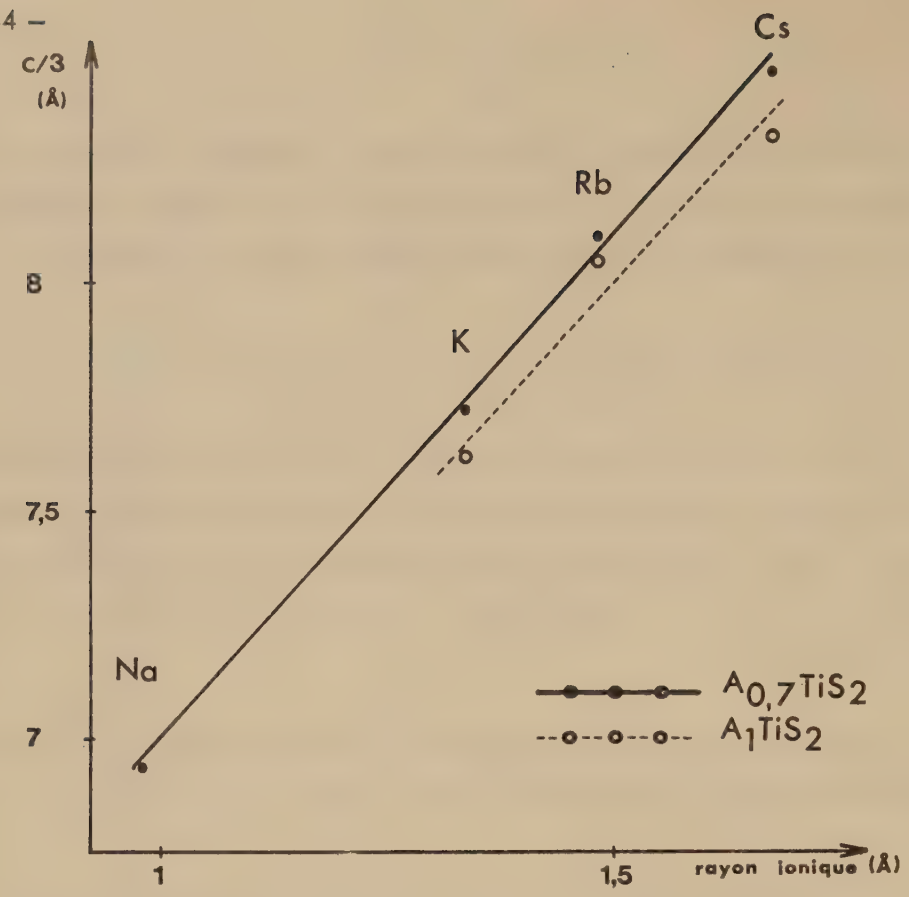


Fig. 18.– Variations de c/3 en fonction du rayon ionique de A.

III - LES PHASES DE TYPES II ET IV

1°) Cas du potassium : si nous considérons les deuxième et troisième phases obtenues dans le système K-TiS_2, elles apparaissent comme des phases de type II et IV, c'est-à-dire qu'elles correspondent à l'occupation par l'alcalin d'une sur deux des couches de sites vides de la structure d'accueil pour le premier cas, et d'une sur quatre dans le second cas. On peut en effet calculer les paramètres des mailles de ces phases dans cette hypothèse : la dilatation Δc par couche de potassium inséré, peut être considérée comme égale à celle correspondant à la composition $K_{0,30}TiS_2$ de la phase I. En effet, $K_{0,15}TiS_2$ (phase II), avec une couche sur deux occupée par du potassium, peut s'écrire $K_{0,30}$STiS □, tandis que $K_{0,08}TiS_2$ (phase IV) devient alors $K_{0,32}$STiS □ STiS □ STiS □ S TiS.

La dilatation est:

$\Delta c = 7,84 - 5,69 = 2,15$ Å

Le paramètre c de la phase II devient alors :

$$c_{II} = 6\,c\,TiS_2 + 3\,\Delta c$$

$$c_{II} = (5,69 \times 6) + (2,15 \times 3) = 40,59\ \mathring{A}$$

Le paramètre c de la phase IV vaut selon le même calcul :

$$c_{IV} = 12\ c\ TiS_2 + 3\,\Delta c$$

$$c_{IV} = (5,69 \times 12) + (2,15 \times 3) = 74,73\ \mathring{A}\ .$$

Or, nous avons trouvé 41,16 Å dans le premier cas, soit une différence de 1,7 % avec la valeur calculée et 75,4 Å dans le second cas, soit une différence de 1 %. L'accord est suffisamment bon pour permettre de conclure à la justesse du modèle proposé.

Dans le cas du potassium, il n'existe pas de phase I de type octaédrique : l'excellent accord obtenu lors du calcul précédent rend envisageable le maintien d'un environnement prismatique pour les phases II et IV. Cependant, le spectre de la phase II révèle une analogie avec la phase II du sodium où l'alcalin exerce vraisemblablement une coordinence octaédrique.

La pratique par le potassium de la coordinence octaédrique dans une phase II serait un fait important qui apporterait quelques renseignements sur le glissement des feuillets MX_2 de la structure d'accueil. Dans TiS_2, les sites appartenant à la couche vide sont octaédriques. Le potassium tend, en raison de sa taille, à occuper des sites prismatiques (phase I). Le passage d'une symétrie octaédrique à une symétrie prismatique pour les sites primitivement vides implique, ainsi que nous l'avons déjà signalé, un glissement des feuillets MX_2 adjacents. Si ce glissement ne se produit pas pour la phase II en dépit des contraintes géométriques apportées par l'ion K^+, dont la tailles'accommode mieux d'un environnement prismatique, il faut admettre que la sollicitation à laquelle sont soumis les feuillets n'est pas suffisante. Un feuillet MS_2 dans une phase II voisine en effet avec une seule couche de potassium, alors que dans une phase I, il est encadré par deux couches de potassium.

2°) Cas du rubidium et du césium : la répétition des calculs précédents permet encore de caractériser les deuxième et troisième phases obtenues à chaque fois comme des phases de type II et IV respectivement :

- c_{calc} = 41,1 Å et c_{obs} =41,3 Å pour la deuxième phase Rb_xTiS_2 de périodicité 6c'

- c_{calc} = 75,3 Å et c_{obs} = 75,4 Å pour la troisième phase Rb_xTiS_2 de périodicité 12 c'

- c_{calc} = 42,6 Å et c_{obs} = 43,3 Å pour la deuxième phase Cs_xTiS_2 de périodicité 6 c'

- c_{calc} = 76,8 Å et c_{obs} = 76,4 Å pour la troisième phase Cs_xTiS_2 de périodicité 12 c'

La mauvaise qualité des spectres ne permet pas une étude structurale directe. Il n'existe par ailleurs aucun terme de comparaison autorisant des conclusions sur la base d'une isotypie reconnue. Le type de variation du paramètre c dans le cas de la phase II du rubidium s'accorde cependant très bien avec la pratique d'une coordinence prismatique par l'alcalin, coordinence que la taille plus grande de l'inséré rend d'ailleurs très probable dans ces deux cas.

''''''''''

CHAPITRE IV

PROPRIETES DES PHASES A_xTiS_2

DISCUSSION DE LA NATURE DES LIAISONS.
SYSTEMATIQUE STRUCTURALE DANS LES SERIES A_xTiS_2

Nous avons pensé pouvoir définir la nature des liaisons maintenant l'alcalin au sein de l'édifice en conjuguant diverses mesures physiques à une étude du comportement chimique.

I - MESURES MAGNETIQUES

Toutes les phases A_xTiS_2 présentent un paramagnétisme indépendant de la température. Les valeurs des susceptibilités observées pour des échantillons appartenant à différentes phases ont été regroupées, après corrections de diamagnétisme, dans le tableau XV de l'annexe, tandis que la figure 19 représente, à titre d'exemple, la courbe $\chi = f(T°K)$ pour $KTiS_2$. Les mesures ont été réalisées selon la méthode de Faraday, au laboratoire du Professeur Prigent à Rennes.

Il n'y a pas eu réduction du titane IV en titane III lors de la réaction entre TiS_2 et l'alcalin, car nous aurions alors observé un paramagnétisme de Curie-Weiss. Nous devons au contraire envisager une ionisation générale selon le schéma limite $A^+[TiS_2]^-$, en accord avec la délocalisation électronique suggérée par le paramagnétisme indépendant de la température. Par ailleurs, cette délocalisation électronique confère à l'édifice des propriétés réductrices qui rendent compte de sa grande réactivité chimique.

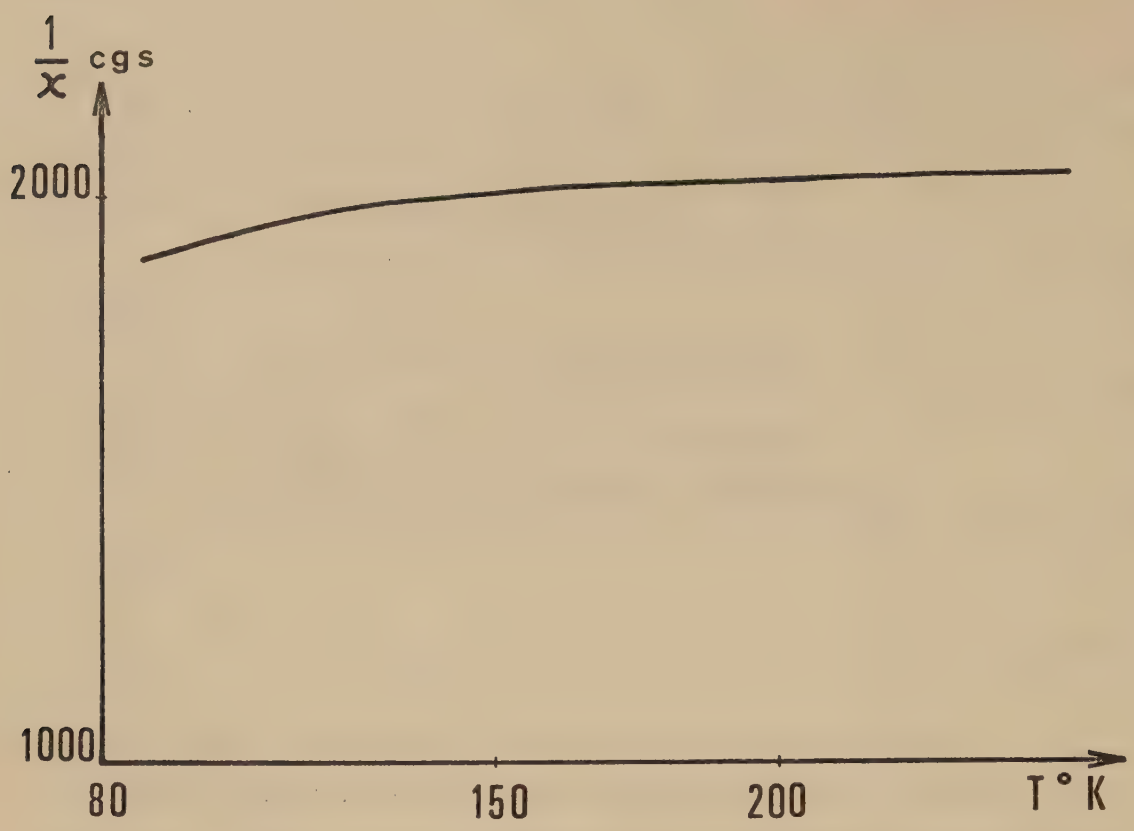


Fig. 19.– Courbe $1/\chi = f_{(T)}$ relative à $K\,TiS_2$.

Cette reconnaissance du type de liaison maintenant l'alcalin dans l'édifice suggère une explication des évolutions structurales observées. Il nous semble que, dans une première approche, deux facteurs agissant contradictoirement soient à prendre en considération :

– d'une part, un facteur géométrique d'encombrement, lié à la taille de l'inséré, et qui tend à provoquer une exaltation selon l'axe c,

– d'autre part, un facteur électronique d'attraction entre feuillets ionisés $\left[TiS_2\right]^-$ et couches A^+, qui tend à contrecarrer l'effet précédent.

Une phase où l'alcalin occupe des sites prismatiques représente un édifice relativement peu compact correspondant à une coordinence "lâche" de l'al-

calin. Le facteur géométrique exerce son effet maximum dès les plus faibles teneurs en alcalin et la place disponible entre feuillets sulfurés autorise la présence de quantités croissantes d'alcalin sans exaltation supplémentaire. Le facteur électrique joue alors un rôle prédominant ; son effet croît avec la quantité d'alcalin inséré et provoque la contraction apparemment anormale de c lorsque x augmente. Toutes les phases avec coordinence prismatique de l'alcalin présentent ce phénomène, si bien qu'à l'inverse, le type de loi de variation du paramètre c en fonction de la composition est susceptible de fournir une hypothèse de travail valable pour les déterminations structurales.

Le cas du sodium est très intéressant car cet élément joue un rôle charnière dans nos séries : il présente une phase de type prismatique (Ib : $0,38 < x < 0,72$) et une phase de type octaédrique (Ia : $0,79 < x \leqslant 1$). Dans la phase Ib, le paramètre c décroît normalement lorsque x croît. Le passage au type structural Ia est peut-être une conséquence de l'effet électrique progressivement accru qui tend à la limite, pour une valeur critique de x, à ménager pour l'alcalin, entre feuillets sulfurés, des sites octaédriques dont l'encombrement est moindre. Dans l'édifice compact obtenu, une augmentation supplémentaire de la teneur en alcalin ne peut plus provoquer une nouvelle contraction d'origine électrostatique, du fait d'exigences géométriques plus strictes ; on observe au contraire une exaltation de c lorsqu'augmente le taux de remplissage des sites réservés à l'alcalin, le facteur géométrique étant alors prépondérant.

La taille supérieure du potassium, du rubidium et du césium leur interdit la pratique d'une coordinence six octaédrique au sein de la structure d'accueil de TiS_2, aussi, la phase la plus riche en alcalin est-elle de type prismatique. Cependant, au cours d'une étude des systèmes analogues relatifs à ZrS_2, J. COUSSEAU, L. TRICHET et J. ROUXEL ont observé une phase K-ZrS_2 "octaédrique" en accord avec la taille plus importante des sites octaédriques dans ZrS_2. Ainsi, dans les systèmes A_xZrS_2, le potassium joue donc un rôle analogue à celui du sodium dans les séries A_xTiS_2.

Nous avons vu également que, dans les phases II, une coordinence octaédrique pourrait apparaître alors qu'elle n'existe pas pour la phase I correspondante.

Nous avons tenté de relier ce fait au glissement plus ou moins facile des feuillets MX_2 suivant qu'ils sont entourés d'une ou de deux couches d'alcalins.

Dans une approche plus précise du problème des liaisons, il faut également tenir compte des répulsions entre couches de même nature. Il semble cependant que ce facteur supplémentaire n'intervienne que très faiblement pour rendre compte des problèmes de coordinence ou de variation de paramètres. Son rôle essentiel se situe certainement au niveau des limites de peuplement des couches : au-dessous d'une certaine teneur, une couche n'est plus stable, un passage phase I - phase II, regroupant l'alcalin en couches plus peuplées mais plus distantes, intervient alors. Il faut remarquer par ailleurs que les limites inférieures des phases I sont pratiquement doubles de celles que l'on observe pour les phases de type II.

II - COMPORTEMENT CHIMIQUE

L'étude chimique menée sur les phases A_xTiS_2 permet de dégager deux types de réactions :

– des réactions aboutissant à la régénération de la structure d'accueil après élimination de l'alcalin,

– des réactions, que l'on pourrait qualifier de réactions d'addition, menant à la fixation du réactif.

Au premier type se rattachent des réactions telles que l'action de l'eau menée sans précaution, celles de l'acide chlorhydrique, du chlore ou de l'oxygène. A 20°C par exemple:

$$Na_xTiS_2 + x\,HCl \longrightarrow x\,NaCl + TiS_2 + \frac{x}{2}\,H_2\nearrow$$

Avec le chlore et l'oxygène, les réactions sont très vives. A la température ordinaire, une incandescence se manifeste, qui peut alors provoquer l'attaque de TiS_2 lui-même.

L'action de l'eau, conduite sans précaution, est également violente : le produit est détruit et des incandescences locales apparaissent. Cependant, il est possible de réaliser une action ménagée de la vapeur d'eau en opérant sous une pression très réduite (10 mm Hg, environ) à la température ambiante. Il y a alors réaction avec l'alcalin inséré et formation de phases $(A\ OH)_x TiS_2$ avec dégagement d'hydrogène. Ces phases se caractérisent par une exaltation supplémentaire du paramètre c. Elles évoluent d'ailleurs pour conduire à $(A\ OH)_x (H_2O)_y\ TiS_2$. Le tableau XVI de l'annexe rend compte du spectre Debye-Scherrer correspondant à la composition $(K\ OH)_{0,88}\ (H_2O)_{0,54} TiS_2$, spectre indexable avec les paramètres

$$a = 3,42 \pm 0,01\ \text{Å}$$
$$c = 25,8 \pm 0,1\ \text{Å}$$

Dans le cas des composés intercalaires du graphite, il est possible de faire varier très largement la teneur en alcalin par lavage des produits à l'ammoniac liquide. En ce qui concerne les phases $A_x TiS_2$, une telle souplesse n'a pas été constatée : de nombreux lavages sont nécessaires pour faire varier faiblement la composition des produits.

Pour les faibles teneurs en alcalin des phases I, et dans tous les cas pour les phases II et IV, les produits isolés contiennent de l'ammoniac. Cet ammoniac est très peu solidement lié : dans tous les cas, un chauffage sous vide primaire à 150°C suffit pour l'éliminer totalement. Cette hypothèse nous semble devoir être retenue pour les raisons suivantes :

– les quantités d'ammoniac fixées ne sont pas dans un rapport défini vis-à-vis de l'alcalin,

– la fixation d'ammoniac est fonction de la place disponible : seules les phases pauvres en alcalin présentent ce phénomène,

– l'ammoniac inséré peut être extrait ou réintroduit sans dommage apparent pour la structure. Sa présence a pour effet de provoquer une dilatation supplémentaire de la maille parallèlement à l'axe c.

III - DISCUSSION DES LIAISONS

Au vu des propriétés chimiques dont nous venons de faire mention, nous devons considérer les phases A_xTiS_2 comme de véritables composés intercalaires. L'analogie avec les composés intercalaires du graphite est évidente. La possibilité pour l'alcalin d'occuper une sur deux, voire une sur quatre des couches de sites disponibles de la structure d'accueil rappelle également les mécanismes déjà observés dans le cas des composés intercalaires du graphite.

Les phases dérivées du graphite sont malheureusement amorphes ou très mal cristallisées. L'aspect structural a été assez peu développé en raison des difficultés considérables rencontrées dans ce domaine.

Dans le cas des phases A_xTiS_2, nous avons envisagé en premier lieu une délocalisation des électrons cédés par les alcalins aux feuillets TiS_2. On peut aussi avancer un autre schéma : la délocalisation électronique se produit au sein même de la couche d'alcalin menant à un état métallique bidimensionnel. Toutefois ceci ne peut intervenir qu'à partir d'une teneur critique [x minimum] en alcalin correspondant à une proximité suffisante des atomes alcalins entre eux. Au-delà de cette teneur [x minimum], on aurait entre feuillets TiS_2 un véritable "gaz d'alcalin". Ce modèle séduisant suggéré par PHILLIPS (16) se trouve cependant mis en défaut de diverses manières :

– le paramagnétisme de Pauli ne devrait exister que pour $x > [x \text{ minimum}]$; or il se manifeste quel que soit x ;

– le franchissement de la valeur critique [x minimum] se traduirait probablement par une modification structurale, ce qui ne semble pas être le cas ;

– le modèle n'explique pas les lois de variations de paramètres observées.

Pour lever cette ambiguïté, nous avons réalisé une étude par RMN afin de connaître la densité électronique s sur l'alcalin.

IV - ETUDE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

Les mesures ont été réalisées sur les deux séries d'intercalaires $A_x TiS_2$ et $A_x ZrS_2$ en collaboration avec L. Trichet au laboratoire de Physique des Solides d'Orsay, sous la direction de D. Jérôme. La recherche du "Knight schift" et la détermination du temps de relaxation longitudinale peuvent apporter des renseignements sur l'état d'ionisation de l'alcalin et sur son éventuel mouvement entre couches [S Ti S].

Le principe de la méthode, détaillé dans l'ouvrage de Slichter (17), peut être résumé de la façon suivante :

– les moments magnétique et cinétique du noyau sont représentés par les vecteurs μ et J. Ces deux valeurs sont liées par la relation

$$\mu = \gamma J \quad \text{où} \quad \gamma \text{ est le rapport gyromagnétique.}$$

Si J est exprimé en unités de $\hbar$ – on le représente alors par I – on peut écrire :

$$J = \hbar I \text{ et } \mu = \gamma \hbar I \text{ avec } \hbar = \text{constante de Planck}/_{2\pi}.$$

L'énergie d'interaction résultant de l'application d'un champ magnétique H_o selon Oz est :

$$U = -\mu H_o = -\gamma \hbar H_o I_z$$

Les valeurs autorisées pour I_z sont $m = I, I-1, \ldots, -I$, et les transitions permises doivent être telles que $\Delta m = \pm 1$. On a ainsi :

$$\Delta U = h\nu_o = \hbar\omega_o = \gamma\hbar H_o, \text{ et } \omega_o = \gamma H_o.$$

Ceci est la condition fondamentale d'absorption par résonance magnétique nucléaire.

Placé dans un champ magnétique, le moment magnétique du noyau est soumis à un couple tel que:

(1) $\hbar \frac{dI}{dt} = \mu \times H$, d'où $\frac{d\mu}{dt} = \gamma\mu \times H$ (2) ;

ce vecteur $\frac{d\mu}{dt}$ étant perpendiculaire au plan contenant μ et H, l'angle entre μ et H reste constant, et μ engendre un cône autour de H.

Par ailleurs, chaque noyau est couplé avec l'ensemble du réseau, et l'aimantation M_z n'atteint pas immédiatement sa position d'équilibre M_o, parallèle à H_o. On admet que M_z tend vers M_o à une vitesse proportionnelle à l'écart qui l'en sépare :

$$\frac{dM_z}{dt} = (M_o - M_z) / T_1 \qquad (3).$$

T_1 est appelé temps de relaxation longitudinale. L'équation (2), relative au moment magnétique nucléaire μ, peut être généralisée en considérant l'aimantation nucléaire M qui est la somme $\sum_i \mu_i$, si l'unité de volume contient i noyaux. Ainsi, on peut écrire : $\frac{dM}{dt} = \gamma M \times H$ (4) .

L'équation de mouvement devient alors, en tenant compte de l'influence du champ H et de l'écart $M_o - M_z$ par rapport à la position d'équilibre :

$$d M_z / dt = \gamma (M \times H)_z + (M_o - M_z) / T_1 \qquad (5).$$

Au lieu de tourner indéfiniment autour du champ magnétique, M tendra à se rapprocher de sa valeur d'équilibre M_o.

Des équations analogues à (5) peuvent être établies pour M_x et M_y en introduisant une valeur T_2 qui est le temps de relaxation transversale.

Les déterminations par résonance magnétique nucléaire font généralement appel à deux champs. Outre le champ statique H_o dirigé selon Oz, on applique selon Ox, à l'aide d'une bobine entourant l'échantillon, un champ magnétique H_1 rf. (radio fréquence) de pulsation ω.

On montre alors que μ tourne autour d'un champ effectif Heff dont les composantes sont:

– $H_o - \frac{\omega}{\gamma}$ selon Oz

et – H_1 selon Ox (fig. 20)

A la résonance, $\omega = \omega_o$, la composante $H_o - \frac{\omega}{\gamma}$ s'annule ; μ décrit alors un cône autour de H_1.

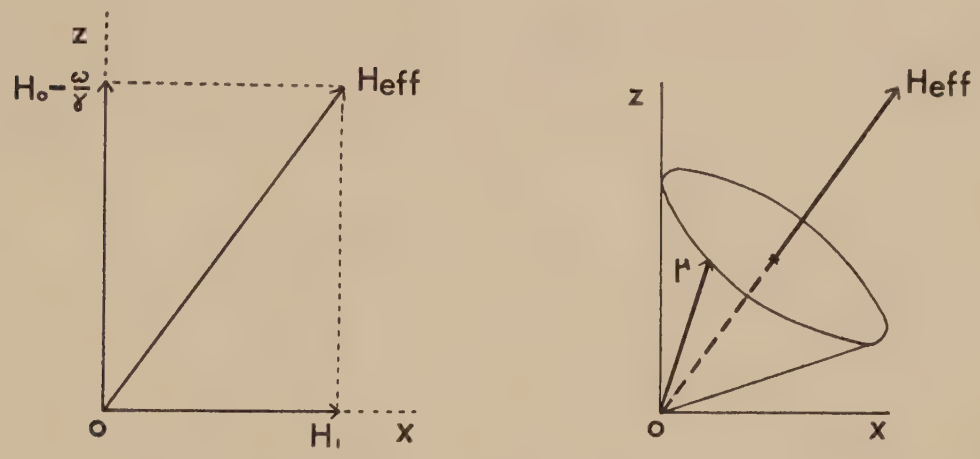


Fig. 20.– (a) : Champ effectif (b) : Mouvement du moment μ (d'après (17)).

Orientons tout d'abord μ selon Oz grâce au champ H_o ; appliquons ensuite un champ H_1 de pulsation $\omega = \omega_o$ pendant un temps t ; μ va alors tourner autour de H_1, dans le plan yOz, d'un angle

$$\theta = \omega_o t = \gamma H_1 t$$

On peut choisir t de façon à obtenir des valeurs particulières de θ (Π ou $\frac{\Pi}{2}$ par exemple). H_1 est alors supprimé, et μ regagne sa position d'équilibre après relaxation. Cette méthode, dite pulsée, permet de déterminer le temps de relaxation longitudinale.

Dans le cas général, l'aimantation induit un flux déphasé par rapport à H_1. Si χ représente la susceptibilité magnétique complexe de l'échantillon ($\chi = \chi' - j\chi''$) l'inductance L_o du circuit devient $L = L_o\ (1 + 4\Pi\chi)$. En remplaçant L_o par L dans l'expression de l'impédance complexe du circuit, il apparaît que χ' modifie l'inductance du circuit, tandis que χ'' en modifie la résistance. En compensant leurs effets, on peut déterminer χ' et χ''.

A la résonance ($\omega = \omega_o$), χ' s'annule tandis que la valeur de χ'' est maximale (fig. 21). La puissance absorbée par unité de volume est

$$P = \omega H_1^2 \chi''.$$

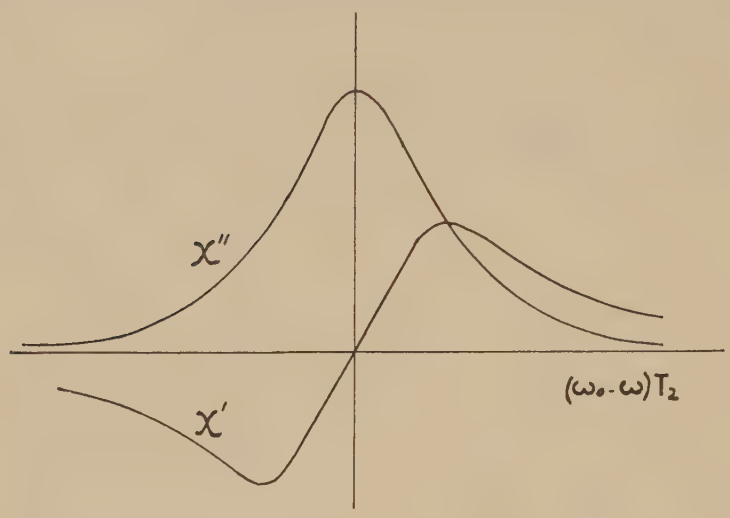


Fig. 21.– Variation de χ' et χ'' en fonction de $(\omega_o - \omega)\, T_2$ (d'après (17)).

La largeur de la raie d'absorption est liée directement au temps de relaxation transversale T_2 :

$$\Delta\omega_{1/2} = \frac{1}{T_2}.$$

Par ailleurs, la largeur de cette raie diminue lorsqu'augmente l'agitation des atomes. En effet, quand ces atomes passent d'un site à un autre, ils subissent de légères variations de champ local, ce qui provoque l'apparition de petits déphasages supplémentaires responsables de l'élargissement de la raie. Si le noyau est soumis pendant un temps suffisamment long à ces variations de champ local, l'élargissement de la raie est sensible. Au contraire, si l'agitation augmente, la raie devient plus fine. Ce fait est connu sous le nom de "motional narrowing".

Alors que le déplacement chimique est dû au champ magnétique résultant du mouvement électronique, le "Knight schift" est produit par le champ magnétique résultant du couplage des noyaux et du moment magnétique associé au

spin des électrons. Ce déplacement de la raie de résonance se rencontre pour les métaux ; il est d'un ordre de grandeur supérieur à celui du déplacement chimique. Si l'alcalin n'est pas ionisé, un déplacement de Knight est à prévoir, du fait de la présence de l'électron s périphérique.

Les résultats sont caractérisés, de façon constante, par l'absence de Knight schift. A titre d'exemple, la fréquence de résonance observée pour $Li_{0,75}ZrS_2$, composé qui a été le plus étudié, est la même que celle d'un échantillon de LiBr en solution aqueuse.

La dérivée de la courbe d'absorption, pour LiBr et pour $Li_{0,75}ZrS_2$, est portée sur la figure 22 . Dans les deux cas, la fréquence pour laquelle s'annule cette dérivée est identique. Par ailleurs, la largeur de la raie est de l'ordre de 1 gauss, alors que des valeurs supérieures sont habituellement attendues pour les solides. Le temps de relaxation T_1, mesuré à température ambiante, par la méthode dite pulsée, sur un échantillon $Li_{0,75}ZrS_2$, est $T_1 = 0,150$ s.

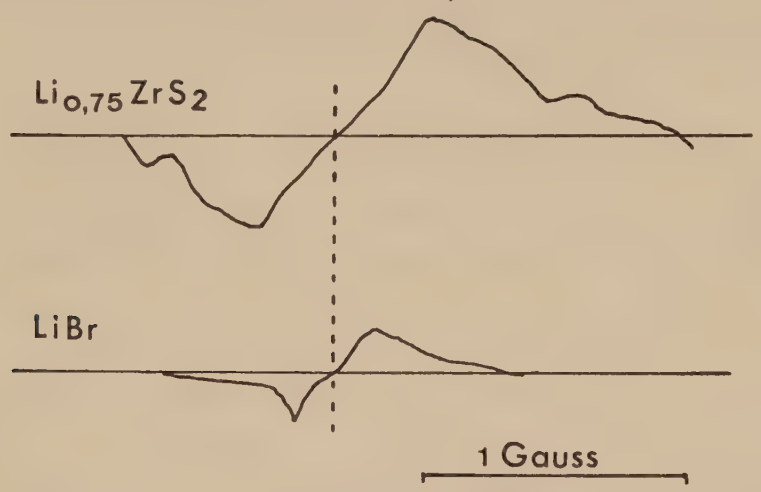


Fig. 22.– Dérivée de la courbe d'absorption R.M.N :
– pour $Li_{0,75}ZrS_2$
– pour Li Br en solution aqueuse.

Tous les échantillons A_xTiS_2 et A_xZrS_2 étudiés ont présenté de telles caractéristiques.

Les conclusions qui peuvent en être déduites sont de deux ordres :

– l'absence de Knight schift implique une ionisation complète de l'alcalin, quelle que soit la valeur de x ; il n'y a donc pas transition de Mott pour une certaine teneur critique en alcalin ;

– la faible largeur de la raie d'absorption traduit une mobilité importante des ions alcalins entre couches sulfurées. En effet, de par les couplages spin-réseau, les solides conduisent normalement à des raies larges. L'analogie avec les solutions de Li Br montre que les termes de comparaison les mieux adaptés se réfèrent à des états "d'ions libres" ou, tout au moins, partiellement libres (liquides ou solutions).

Cette analogie avec les liquides peut être envisagée de deux façons : ou bien l'alcalin passe de site en site selon un processus analogue à la diffusion de Schottky, ou bien il se déplace entre feuillets sulfurés sans manifester de préférence pour telle ou telle position, cette dernière possibilité traduisant un comportement de liquide véritable. Les rayons X ayant permis de localiser l'alcalin en des sites bien déterminés, il semble plus logique de considérer la première hypothèse comme plus vraisemblable.

Sienko a étudié de façon analogue les bronzes $Li_xV_2O_5$ (18). Aucun Knight schift ne se manifeste ; la largeur de raie est faible, et le temps de relaxation longitudinale est du même ordre que ceux de nos composés. Sienko conclut donc à la mobilité de l'ion Li^+ dans les tunnels de la structure de V_2O_5.

En ce qui concerne les phases M_xTiS_2 (M = Fe, Co, Ni), nous verrons, dans la seconde partie de ce travail, que, pour les valeurs x = 0,25, 0,33, 0,50, 0,75, l'établissement de surstructures en 2a', a'$\sqrt{3}$, etc ..., est la règle. Par contre, l'absence "d'ordre horizontal" dans les structures de nos intercalaires s'explique sans doute par la facilité avec laquelle l'alcalin se déplace entre feuillets [S Ti S].

L'alcalin étant ionisé, il est cependant certain que les ions A^+ tendent à se disposer à distances maximales les uns des autres, la mobilité de ces ions provoquant peut-être la succession de multiples formes d'ordre horizontal. Dans ces conditions,

on observerait grâce aux rayons X un aspect statistique (absence d'ordre apparent) qui pourrait n'être que l'enveloppe d'un phénomène d'équilibre entre diverses formes ordonnées se substituant continuellement les unes aux autres.

V - MODELE PRISMATIQUE OU MODELE OCTAEDRIQUE ?

Il peut être intéressant enfin de discuter de la stabilité des modèles I_a et I_b.

Nous avons observé qu'un état O_h est d'autant plus favorisé que l'alcalin est petit et que la teneur en cet élément est élevée. Ce dernier fait s'explique très bien par l'augmentation de la charge des anions. En effet, dans un polyèdre de coordination prismatique, les répulsions inter-anioniques sont plus fortes que dans un octaèdre où les anions sont plus éloignés les uns des autres. L'octaèdre représente le meilleur équilibre des distances et s'accommode de charges anioniques plus importantes : ainsi, il est normal que, pour un alcalin donné, la forme I_a existe pour les grandes valeurs de x.

Le facteur taille intervient dans le même sens : si l'alcalin est petit, les couches sulfurées restent proches et l'état prismatique ne saurait être stable.

Un troisième facteur doit également être considéré : il s'agit de la nature de l'élément de transition présent dans le réseau. Dans le cas du potassium par exemple, $K\,TiS_2$ présente une coordinence prismatique de l'alcalin, et $K\,ZrS_2$ un environnement octaédrique. Ce fait va encore dans le même sens que notre première remarque : la liaison Ti – S, plus forte, plus covalente, que la liaison Zr – S, favorise l'état prismatique.

Ainsi, dans des séries telles que $A_x\,VS_2$, $A_x\,NbS_2$, $A_x\,TaS_2$, les coordinences octaédriques les plus nombreuses seront à attendre pour les systèmes dérivés de TaS_2.

ooooooooo

DEUXIEME PARTIE

LES SYSTEMES M - TiS_2 AVEC M = Fe, Co, Ni

CHAPITRE V

SUCCESSION ET STRUCTURE DES PHASES OBSERVEES DANS LES SYSTEMES M_xTiS_2 (M = Fe, Co, Ni).

En dehors d'un petit domaine de solution solide pour les faibles valeurs de x, les phases M_xTiS_2 obtenues correspondent à des formulations simples se référant à des valeurs de x telles que 0,25 ; 0,33 ; 0,50 et 0,75. D'autre part, les mailles de ces composés se déduisent toutes de celle de TiS_2 par multiplication des paramètres. Bertaut (19) a montré que, pour un composé à caractère ionique notable et présentant des lacunes métalliques, l'état le plus stable correspond à l'établissement d'un ordre entre sites occupés et sites demeurés vacants. Ce phénomène d'ordre est favorisé par un rapport simple entre le nombre des sites vides et celui des sites occupés : ainsi Chevreton et Brunie (3,20) ont mis en évidence de très nombreux composés à lacunes ordonnées correspondant aux formules M_5X_8, M_2X_3, M_3X_4, M_5X_6, M_7X_8. Tout ceci suggère pour les composés M_xTiS_2 une occupation ordonnée par le métal des sites octaédriques primitivement vides de la structure d'accueil. Ces sites octaédriques sont de type 0 0 1/2 dans TiS_2 (sites 1b du groupe $P\bar{3}m1$). Leur occupation déterminerait ainsi une évolution discontinue CdI_2 - NiAs.

L'observation des intensités diffractées par certains plans réticulaires permet également de considérer comme très vraisemblable une telle hypothèse de travail : l'occupation par un élément métallique M' des sites octaédriques vides d'un réseau MS_2 de type CdI_2, selon une transition CdI_2 - NiAs, se traduit par un affaiblissement progressif de la réflexion liée au plan 0 0 1. L'intensité de cette ré-

flexion, maximale dans le cas de MS_2, devient d'autant plus faible pour la composition M'_1MS_2, que les facteurs de diffusion atomique des éléments M et M' sont plus proches : elle s'annule en particulier dans le cas du binaire MS (ou M_2S_2) pour lequel M = M'.

Nous avons porté, sur la figure 23(relative au système Ni_xTiS_2),les valeurs de l'intensité observée,en fonction de x, pour la réflexion 0 0 1, et les valeurs calculées pour cette réflexion dans l'hypothèse d'une occupation des sites octaédriques par le nickel. L'accord est suffisamment bon pour que l'on puisse envisager comme très probable l'occupation par le métal additionnel des sites octaédriques 0 0 1/2 de TiS_2. Le paramètre x pourrait varier, dans ces conditions, de 0 à 1. En fait, dans tous les cas, du métal non combiné se manifeste au-delà de 0,75 : un facteur autre que la saturation cristallographique intervient donc certainement pour fixer à cette valeur la limite du phénomène.

I - LES FAIBLES VALEURS DE x : LES SOLUTIONS SOLIDES $M_\varepsilon TiS_2$.

L'introduction de quantités croissantes de métal dans le réseau de TiS_2 ne modifie pas, pour les faibles valeurs de x, la géométrie des diagrammes de diffraction X. Les spectres s'indexent sur la base d'une conservation de la symétrie en faisant intervenir une variation faible et progressive des paramètres. Pour la composition $Ni_{0,08}TiS_2$, nous avons déterminé au diffractomètre les intensités des réflexions du spectre de poudre, et calculé le facteur de reliabilité dans l'hypothèse d'une occupation statistique des sites 0 0 1/2 par le nickel : le coefficient R vaut alors 0,084 (Tableau XVII de l'annexe). Nous avons considéré une répartition statistique des atomes de nickel car aucune raie de surstructure ne se manifeste tant que x reste inférieur à 0,12 : nous pensions donc avoir affaire à un phénomène classique de solution solide dont nous avons tenté de définir la limite. Or, dans les trois cas du fer, du cobalt et du nickel, les variations de paramètres sont très faibles (fig. 24) ; par ailleurs, elles ne sont pas rigoureusement linéaires et semblent conduire de façon asymptotique aux valeurs correspondant à la phase $M_{0,25}TiS_2$. L'étude des variations de densité en fonction de x ne nous a fourni aucun indice supplémentaire, ce qui n'est guère surprenant.

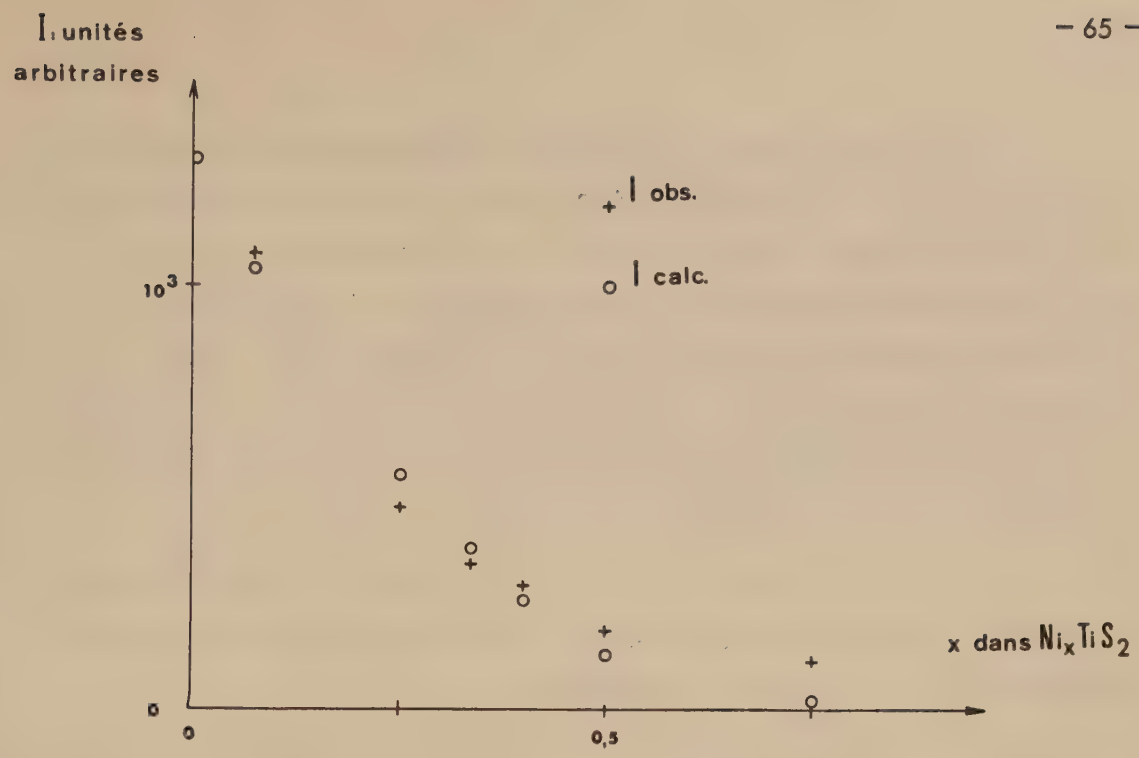


Fig. 23. – Variation de l'intensité de la raie 001 de TiS_2 avec la teneur en métal M.

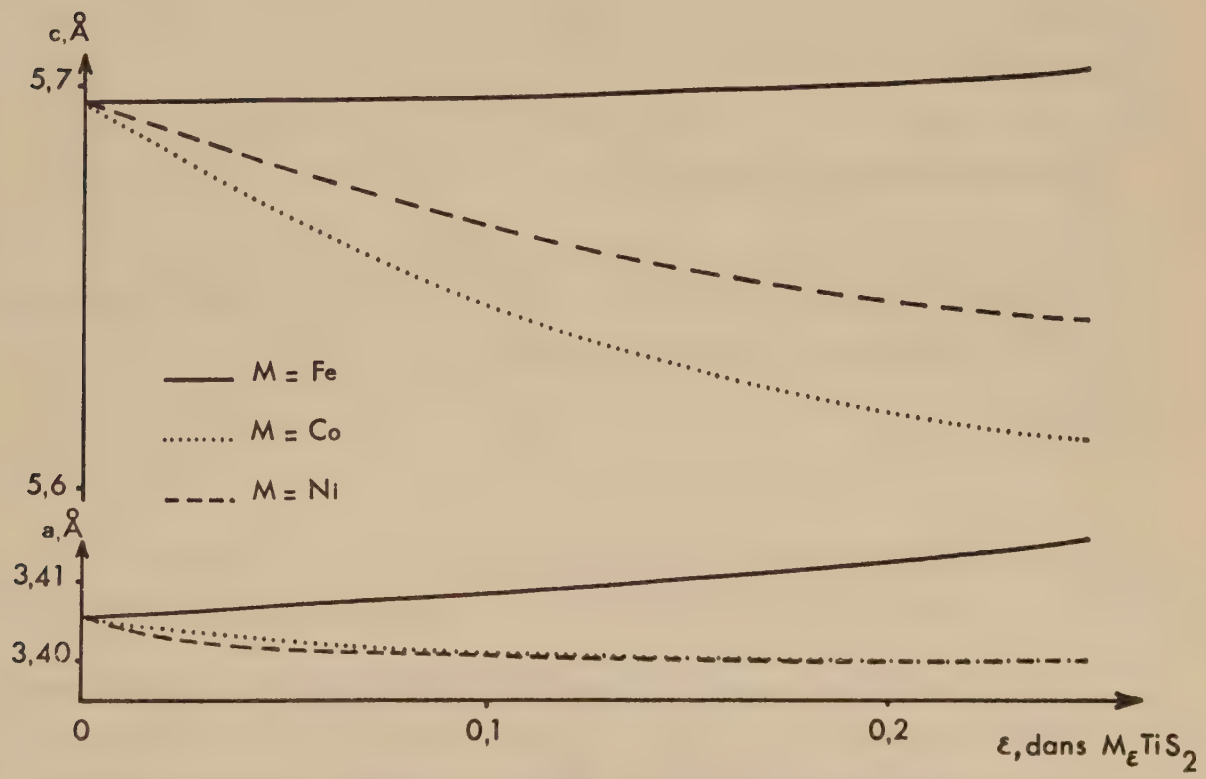


Fig. 24. – Evolution des paramètres pour les faibles teneurs en métal M.

L'apparition pour $M_{0,12}TiS_2$ des raies de surstructure caractérisant la phase $M_{0,25}TiS_2$ ne signifie pas obligatoirement que $x = 0,12$ marque la limite de la solution solide à laquelle succèderait un domaine biphasé $M_{0,12}TiS_2$ - $M_{0,25}TiS_2$. Une continuité TiS_2 - $M_{0,25}TiS_2$ est en effet envisageable par occupation statistique des sites de la surstructure $M_{0,25}TiS_2$ par l'élément M, et ce dès les plus faibles valeurs de x ; dans ces conditions, les raies de surstructure pourraient se manifester seulement au-delà d'un certain taux d'occupation de ces sites, taux pouvant correspondre justement à $x = 0,12$.

Dans cette hypothèse cependant, les raies de surstructure évolueraient en intensité et en position, en fonction de x, alors que dans le cas d'un domaine biphasé elles doivent demeurer inchangées.

Il n'a pas été possible de conclure, les variations paramétriques étant excessivement faibles ; par ailleurs, seules les raies de surstructure correspondant à de faibles valeurs de θ se manifestent nettement, or ce sont elles qu'entache le plus lourdement l'erreur systématique commise sur la détermination des distances interréticulaires.

II - LES PHASES $M_{0,25}\ TiS_2(MTi_4S_8)$.

Les spectres de poudre des composés $Fe_{0,25}\ TiS_2$, $Co_{0,25}TiS_2$ et $Ni_{0,25}TiS_2$ (tableaux XVIII, XIX et XX de l'annexe) sont indexables en considérant une maille monoclinique de dimensions :

$$a \simeq 2a'\sqrt{3}$$
$$b \simeq 2a'$$
$$c \simeq 2c'$$
$$\beta \simeq 90°$$

Les indices monocliniques se déduisent des indices hexagonaux grâce à la matrice :

$$\begin{bmatrix} 2 & 4 & 0 \\ 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{2} \end{bmatrix}$$

Les mesures de densité impliquent la présence de 16 motifs $M_{0,25}\,Ti\,S_2$ par maille élémentaire.

	a Å	b Å	c Å	β°	$d_{calc.}$	$d_{mes.}$
$Fe_{0,25}TiS_2$	11,81 ± 0,02	6,83 ± 0,01	11,40 ± 0,02	90,4 ± 0,1	3,64	3,62
$Co_{0,25}TiS_2$	11,78 ± 0,02	6,81 ± 0,01	11,24 ± 0,02	90,3 ± 0,1	3,74	3,73
$Ni_{0,25}TiS_2$	11,75 ± 0,02	6,79 ± 0,01	11,28 ± 0,02	90,3 ± 0,1	3,73	3,67

La géométrie des mailles suggère une isotypie avec les dérivés M_5X_8 de Chevreton et Brunie (20). Cependant, ces auteurs décrivent ces composés à l'aide d'une maille non conventionnelle F2/m, alors que l'unique condition d'extinction observée dans notre cas ($h + k \neq 2\,n$) laisse le choix entre les groupes spatiaux C2, Cm et C2/m.

La mise en œuvre d'une méthode de transport par l'iode a permis l'obtention pour le dérivé du cobalt de monocristaux de bonne qualité. Les diagrammes de Laue par transmission permettent d'établir l'appartenance de notre cristal au groupe de Laue 2/m, bien que leur géométrie reste très proche de la symétrie ternaire.

Les intensités diffractées par les différents plans h k l ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Nonius CAD 3, puis corrigées du facteur de Lorentz-polarisation. Nous n'avons pas fait de corrections d'absorption, le cristal choisi étant de taille suffisamment faible. Les différentes taches observées se regroupent en deux catégories :

– les premières dérivent directement des taches que donnerait un cristal de TiS_2 : nous les appelons taches fondamentales, ou taches de sous-structure ;

– les autres, extrêmement faibles, sont liées à la multiplication des paramètres de TiS_2 ; ce sont les taches de surstructure. Seules parmi elles, celles qui correspondent aux faibles valeurs de θ sont suffisamment intenses pour permettre un comptage significatif.

Pour l'enregistrement du spectre, nous avons procédé de la manière suivante :

– dans un premier temps, nous avons mesuré toutes les taches, fondamentales ou non, pour les petites valeurs de θ (de 4 à 30°) ;

– nous avons ensuite exploré une plage de θ beaucoup plus vaste (de 4 à 60°) en ne nous préoccupant cette fois que des taches fondamentales. Parmi ces dernières, nous avons rejeté toutes celles pour lesquelles le rapport $\frac{I_{net}}{\sqrt{I_{tot}} + \sqrt{F_G} + \sqrt{F_D}}$ était inférieur à 2.

I_{net} représente l'intensité effective de la tache, déduction faite des fonds continus.

I_{tot} est l'intensité mesurée, sans déduction des fonds continus F_G et F_D situés de part et d'autre de la tache.

Le nombre de réflexions indépendantes ainsi obtenues s'élève à 800 pour les taches fondamentales, et à 70 pour les plans de surstructure.

Nous avons tout d'abord étudié les fonctions de Patterson :

$$P_{(u,\ v,\ w)} = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l \left| F_{hkl} \right|^2 \exp\left[2\pi i\ (hu + kv + lw)\right]$$

en tenant compte uniquement des réflexions fondamentales, les taches de surstructure, largement inférieures tant en nombre qu'en intensité, n'ayant qu'une influence très faible. Le maille élémentaire de $Co_{0,25}TiS_2$ contenant cinquante-deux atomes, l'étude des projections de la fonction de Patterson, effectuées au photosommateur de Von Eller, ne semblait guère susceptible d'apporter une somme suffisante de renseignements : nous avons alors calculé les fonctions de Patterson tridimensionnelles à l'aide d'un ordinateur C D C 6400. L'exploitation de ces résultats montre que l'arrangement relatif des atomes de soufre et de titane reste analogue à ce qu'il était dans TiS_2. Les calculs confirment cette hypothèse puisqu'ils conduisent à un facteur R égal à 0,22, sans affinement et sans que le cobalt ait été introduit. Les positions occupées par le titane et le soufre sont les suivantes :

Titane :

4i – $x, 0, z$; $\bar{x}, 0, \bar{z}$; $1/2 + x, 1/2, z$; $1/2 - x, 1/2, \bar{z}$

avec $x = 0$, $z = 1/4$

4i – avec $x = 1/2$, $z = 1/4$

8j – x, y, z ; $x, \bar{y}, z$; $\bar{x}, y, \bar{z}$; $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$.

$1/2+x, 1/2+y, z$; $1/2+x, 1/2-y, z$; $1/2-x, 1/2+y, \bar{z}$; $1/2-x, 1/2-y, \bar{z}$.

$x = 1/4$, $y = 1/4$, $z = 1/4$.

Soufre :

4i – avec $x = 5/6$, $z = 3/8$
4i – avec $x = 5/6$, $z = 7/8$
4i – avec $x = 2/3$, $z = 5/8$
4i – avec $x = 2/3$, $z = 1/8$
8j – avec $x = 5/6$, $y = 1/4$, $z = 3/8$
8j – avec $x = 5/6$, $y = 1/4$, $z = 7/8$.

Nous avons alors tenté d'affiner les positions atomiques en utilisant le groupe C2, à l'aide d'un programme écrit en FORTRAN IV pour ordinateur IBM 1130. Les premiers essais ont été très décevants, coordonnées et facteurs de température variant d'une façon tout à fait incohérente. Ce fait, dû à la présence de très nombreux atomes en des sites voisins de positions particulières, a pu être évité en prenant quelques précautions :

– alors que le programme utilisé permet d'affiner simultanément une trentaine de variables, nous avons dû, dans un premier temps, nous limiter à une ou deux d'entre elles à chaque cycle, en raison de l'importance des corrélations ;

– pour affiner une position pseudo particulière, il nous a fallu l'écarter au préalable de la valeur remarquable ;

– de plus, tous les facteurs de température ont été fixés à une même valeur : 1. Ce n'est qu'après de nombreux affinements des coordonnées que nous avons pu faire varier cette valeur.

Les affinements alors réalisés ont laissé pressentir l'existence d'une symétrie supérieure, des atomes théoriquement indépendants s'affinant en fait de façon parfaitement parallèle. Nous avons alors poursuivi notre travail en utilisant cette fois le groupe C2/m : ceci a conduit à un facteur R égal à 0,15, toujours sans que le cobalt ait été introduit. Ainsi se trouve confirmée d'une façon indiscutable la conservation de la structure d'accueil. Il nous restait à choisir pour le cobalt entre les divers sites possibles, tétraédriques ou octaédriques, et à tenir compte de l'occupation ordonnée de ces positions, en relation avec l'apparition d'une surstructure.

Nous avons tout d'abord tenté de placer le cobalt sur les divers sites tétraédriques : le facteur R obtenu sur les taches fondamentales ne subit aucune amélioration significative. Par contre, si le cobalt occupe des sites octaédriques, le facteur R, relatif toujours aux taches fondamentales, s'abaisse à 8,5 %. Cependant, plusieurs arrangements sont possibles sur la base d'une occupation des sites octaédriques, et un calcul rapide fait apparaître la nécessité de prendre en compte, à ce moment, les taches de surstructure.

Considérons l'arrangement cristallin de TiS_2 après lui avoir fait subir une translation, égale à c/2, destinée à amener en z = 0 les sites octaédriques vides. Ce changement d'origine rend tout à fait comparables la maille de TiS_2 et celle de $Co_{0,25}TiS_2$ où tous les sites octaédriques destinés au cobalt se trouvent, selon c, à la cote 0 ou à la cote 1/2, puisque $Co_{0,25}TiS_2$ présente une surstructure en 2c'.

	TiS_2	$Co_{0,25}TiS_2$
Sites octaédriques non occupés par le titane	0, 0, 0	0, 0, 0 (ou 1/2) 0, 1/2, 0 " 1/2, 0, 0 " 1/2, 1/2, 0 " 1/4, 1/4, 0 " 3/4, 3/4, 0 " 1/4, 3/4, 0 " 3/4, 1/4, 0 "
indices de Miller des plans fondamentaux	h, k, l	H, K, L avec H = 2 h + 4 k K = 2 h L = 2 l

Le terme exponentiel de la contribution des sites octaédriques au facteur de structure peut ainsi être calculé :

a) dans le cas de TiS_2

$$\cos 2\pi(hx + ky + lz) = \cos 0 = 1$$
$$\sin 2\pi(hx + ky + lz) = \sin 0 = 0$$

b) dans le cas de $Co_{0,25}TiS_2$, et pour les réflexions fondamentales :

– site 0, 0, 0 :

$$\cos 0 = 1$$
$$\sin 0 = 0$$

– site 0, 1/2, 0 :

$$\cos 2\pi(Ky) = \cos 2\pi(2h \times \frac{1}{2}) = \cos 2\pi h = 1$$
$$\sin 2\pi(Ky) = \sin 2\pi h = 0$$

– site 1/4, 1/4, 0

$$\cos 2\pi(Hx + Ky) = \cos 2\pi\left[(2h + 4k)\frac{1}{4} + 2h \times \frac{1}{4})\right] =$$
$$\cos 2\pi(\frac{h}{2} + k + \frac{h}{2}) = \cos 2\pi(h + k) = 1$$
$$\sin 2\pi(Hx + Ky) = \sin 2\pi(h + k) = 0$$

Le même calcul peut être mené pour les autres sites : il montre que, quelles que soient les positions octaédriques occupées par le cobalt, celui-ci contribuera toujours de la même façon aux intensités diffractées par les plans fondamentaux.

Il nous fallait donc tenir compte des réflexions de surstructure et ceci a posé plusieurs problèmes :

– En premier lieu, la nécessité d'effectuer un test de rejet au niveau des intensités les plus faibles pouvait être discutée. Pour mener des calculs de coefficient de reliabilité, il est évidemment préférable de ne garder que des mesures sur lesquelles l'erreur expérimentale est faible, mais, même avec un critère de sélection peu sévère, lorsqu'il s'agit d'une surstructure, le nombre de taches utilisables devient très petit. Gardons alors toutes les taches de surstructure et utilisons-les, seules, dans une première approche, pour calculer les fonctions de Patterson tridimensionnelles. Collin (21) a exposé les propriétés des fonctions de Patterson ainsi calcu-

lées, dans le cas de surstructures unidirectionnelles en 2c' et 3c' respectivement. Notre surstructure étant tridirectionnelle, nous avons dû généraliser cette méthode. L'expression ainsi obtenue, excessivement complexe, ne permet pas d'élaborer d'hypothèse univoque.

– Prenons pour base de calcul une répartition du cobalt identique à celle qui caractérise le modèle M_5X_8 décrit par Chevreton et Brunie (20) (0, 0, 0 ; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$; $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$) ; ceci, tout en sachant qu'un tel arrangement implique une symétrie F, dont nous n'observons pas la règle sur notre surstructure. Nous ferions ainsi implicitement l'hypothèse de déplacements atomiques au niveau de la structure d'accueil. Or, si nous effectuons sur les raies de surstructure un calcul à partir des positions déjà affinées, pour titane et soufre, grâce à la sous-structure, le coefficient R prend des valeurs aberrantes. Par ailleurs, le facteur d'échelle de la surstructure, au lieu d'être comparable à celui de la sous-structure, est de l'ordre de 1/5ème de ce dernier. Ces observations conduisent à reconsidérer l'hypothèse de répartition des atomes de cobalt.

– Admettons l'hypothèse d'une répartition statistique du cobalt en envisageant un taux d'occupation variable sur chaque position. Les calculs d'affinement sont menés en conservant le facteur d'échelle de la sous-structure et en ne lui faisant subir aucune variation. Les facteurs d'agitation thermique des divers atomes de cobalt étant fixés à 0,80 $Å^2$, les taux d'occupation trouvés sont :

$t_1 = 0,464$; $t_2 = 0,214$; $t_3 = 0,114$; $t_4 \doteq 0,262$; $t_5 = 0,214$; $t_6 = 0,255$

(voir tableau p.73).

A ce stade, lorsque le facteur d'échelle est affiné, les variations qu'il subit restent inférieures à l'erreur. D'autre part, le calcul montre que le nombre d'atomes de cobalt présents est bien 4. Dans ces conditions, le coefficient de reliabilité est égal à 0,195, sans qu'aucune raie ait été éliminée, et à 0,15 après test de rejet. Compte tenu de la précision sur de telles mesures, ces valeurs sont très satisfaisantes.

Il restait alors à affiner les positions atomiques à l'aide de l'ensemble des taches de notre structure : ces calculs ont été réalisés sur ordinateur C D C 6400.

Pour augmenter le poids de la surstructure lors de l'affinement général, nous en avons multiplié systématiquement les facteurs de structure par 10, ainsi que le facteur d'échelle, répartissant ainsi nos mesures en deux strates distinctes. Cet artifice a permis d'affiner les positions du titane et du soufre en diminuant les corrélations de ces atomes entre eux. En effet, au niveau de la sous-structure, les divers atomes de titane ou de soufre sont pratiquement équivalents, alors que les intensités de surstructure comportent une contribution due à leur différenciation.

En fin d'affinement, le facteur R s'abaisse à 0,056 pour la sous-structure et à 0,172 pour la surstructure. Dans le calcul de cette dernière valeur interviennent toutes les réflexions. L'application d'un test de rejet conduit à R=0,125.

La figure 25 représente la structure de $Co_{0,25}TiS_2$, tandis que les positions atomiques sont rassemblées ci-dessous.

Le cobalt occupe les sites :

2a – 0, 0, 0 ; 1/2, 1/2, 0
B = 0,8 (1) ; taux d'occupation t_1 = 0,464 (8)

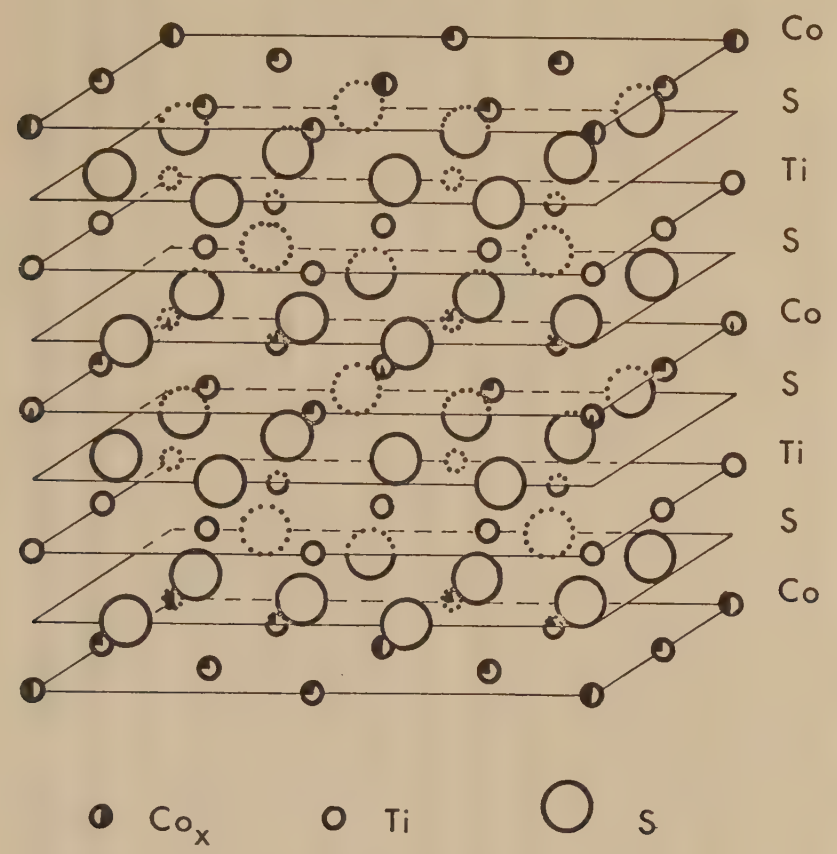
2b – 0, 1/2, 0 ; 1/2, 0, 0
B = 0,8 (1) ; t_2 = 0,214 (8)

2c – 0, 0, 1/2 ; 1/2, 1/2, 1/2.
B = 0,8 (1) ; t_3 = 0,114 (8)

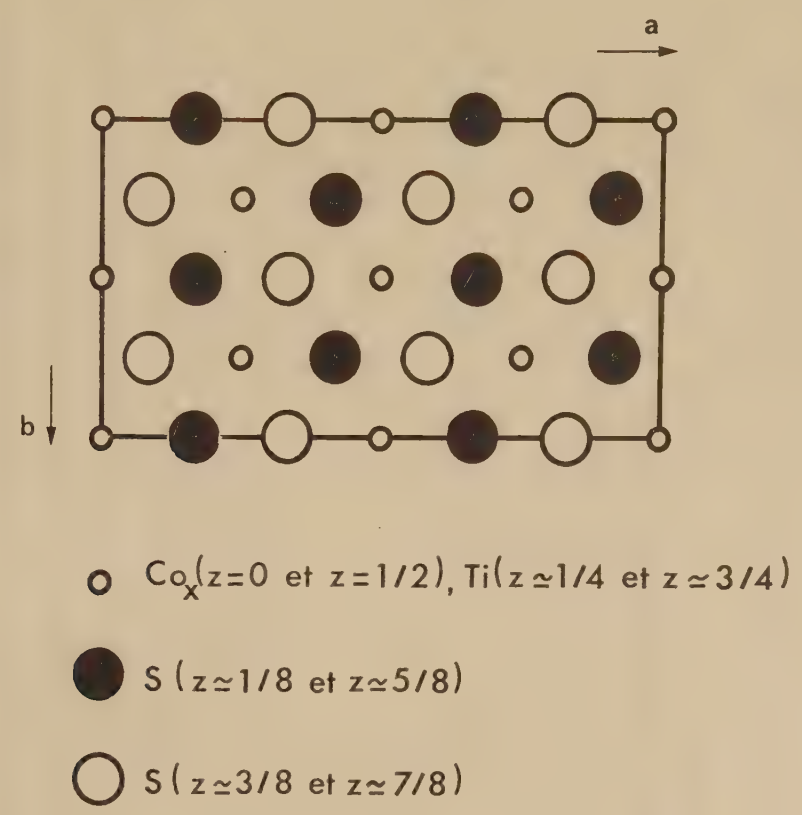
2d – 0, 1/2, 1/2 ; 1/2, 0, 1/2.
B = 0,8 (1) ; t_4 = 0,262 (8)

4e – 1/4, 1/4, 0 ; 1/4, 3/4, 0 ; 3/4, 3/4, 0 ; 3/4, 1/4, 0.
B = 0,8 (1) ; t_5 = 0,214 (6)

4f – 1/4, 1/4, 1/2 ; 1/4, 3/4, 1/2 ; 3/4, 3/4, 1/2 ; 3/4, 1/4, 1/2.
B = 0,8 (1) ; t_6 = 0,255 (6)



(a) – Structure de $Co_{0,25}TiS_2$.



(b) – Projection de la structure de $Co_{0,25}TiS_2$ sur sa face C.

– Fig. 25 –

Le titane se trouve en positions :

4i – $x, 0, z$; $\bar{x}, 0, \bar{z}$; $1/2+x, 1/2, z$; $1/2-x, 1/2, \bar{z}$

avec $x = 0,0016$ (4)
$z = 0,2505$ (8)
$B = 0,35$ (6)

4i – avec $x = 0,5032$ (4)
$z = 0,2487$ (8)
$B = 0,68$ (7)

8j – x, y, z ; $x, \bar{y}, z$; $\bar{x}, y, \bar{z}$; $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$

$1/2+x, 1/2+y, z$; $1/2+x, 1/2-y, z$; $1/2-x, 1/2+y, \bar{z}$; $1/2-x, 1/2-y, \bar{z}$.

avec $x = 0,2510$ (4)
$y = 0,2522$ (2)
$z = 0,2490$ (8)
$B = 0,52$ (4)

Le soufre occupe les positions :

4i – avec $x = 0,8330$ (4)
$z = 0,3804$ (8)
$B = 0,37$ (12)

4i – avec $x = 0,8370$ (4)
$z = 0,8749$ (9)
$B = 0,37$ (11)

4i – avec $x = 0,6691$ (5)
$z = 0,6223$ (8)
$B = 0,39$ (12)

4i – avec $x = 0,6669$ (4)
$z = 0,1235$ (9)
$B = 0,42$ (12)

8j – avec x = 0,5831 (3)
y = 0,2489 (3)
z = 0,3799 (8)
B = 0,47 (11)

8j – avec x = 0,5832 (3)
y = 0,2519 (3)
z = 0,8752 (9)
B = 0,34 (10)

Le tableau XXI de l'annexe rend compte des valeurs observées et calculées des facteurs de structure relatifs aux différentes réflexions.

Le calcul des angles et des distances interatomiques met en évidence la déformation des polyèdres de coordination des atomes métalliques . Tous les octaèdres sont en effet distordus : les angles S – M – S présentent par rapport à la structure Ni As idéale des écarts allant jusqu'à 2°. De plus, les six distances M S d'un même octaèdre ne sont jamais identiques, ce dont rend compte le tableau ci-dessous :

Atome	position	distances M – S.
Co	1/2, 1/2, 0	4 fois 2,40 Å , 2 fois 2,38 Å
Co	1/2, 0, 0	4 fois 2,42 Å , 2 fois 2,41 Å
Co	1/4, 1/4, 0	2 fois 2,43 Å , 4 fois 2,41 Å
Co	1/2, 1/2, 1/2	3 fois 2,39 Å , 3 fois 2,38 Å
Co	1/2, 0, 1/2	2 fois 2,42 Å , 4 fois 2,38 Å
Co	1/4, 1/4, 1/2	3 fois 2,39 Å , 3 fois 2,38 Å
Ti	0,5016, ½ , 0,2505	1 fois 2,46 Å , 2 fois 2,44 Å 1 fois 2,43 Å , 1 fois 2,42 Å 1 fois 2,37 Å .
Ti	0,5032, 0 , 0,2487	1 fois 2,49 Å , 4 fois 2,43 Å 1 fois 2,39 Å .
Ti	0,2510, 0,2522, 0,2490	1 fois 2,46 Å , 3 fois 2,44 Å 1 fois 2,40 Å , 1 fois 2,39 Å

Si on considère la structure TiS_2 idéale ($z_S = 1/4$) les distances titane-soufre sont égales à 2,426 Å . Dans notre composé, ces distances sont en moyenne légèrement plus grandes que la valeur idéale, les distances cobalt-soufre étant elles plus faibles.

III - LA PHASE $Ni_{0,33}\ TiS_2$ ou $NiTi_3S_6$.

Le spectre X de ce composé (tableau XXII de l'annexe) s'indexe en considérant une maille hexagonale dérivant de celle de TiS_2 avec :

$$a = 5,88\ \text{Å} \simeq a'\sqrt{3} \quad \text{et} \quad c = 16,98\ \text{Å} \simeq 3c'$$

Toutes les réflexions observées sont telles que soit satisfaite la condition $-h+k+l = 3n$, caractéristique des groupes rhomboédriques en description hexagonale. La géométrie de cette maille suggère une analogie structurale avec la forme rhomboédrique de Cr_2S_3 (22), ou, plus généralement, avec la variété 3c' du type M_2X_3 décrite par Chevreton (3).

Par ailleurs, les mesures de densité permettent de conclure à la présence de trois motifs $NiTi_3S_6$ par maille élémentaire ($d_{obs.} = 3,81$; $d_{calc.} = 3,87$).

Les déterminations cristallographiques ont été réalisées à partir de spectres de poudre. Nous avons utilisé les positions atomiques autorisées par le groupe $R\bar{3}$, auquel appartient Cr_2S_3, en plaçant le titane au sein de la couche métallique totalement occupée et le nickel au sein de la couche métallique lacunaire. Après affinage, le coefficient de reliabilité s'abaisse à 0,093. Les positions atomiques sont alors les suivantes :

– nickel en 3b : 0, 0, 1/2 ; 1/3, 2/3, 1/6 ; 2/3, 1/3, 5/6

– titane en 3 a : 0, 0, 0 ; 1/3, 2/3, 2/3 ; 2/3, 1/3, 1/3

et 6 c : 0, 0, z ; 1/3, 2/3, 2/3 + z ; 2/3, 1/3, 1/3 + z

0, 0, $\bar{z}$; 1/3, 2/3, 2/3 - z ; 2/3, 1/3, 1/3 - z

avec z = 0,337.

– soufre en 18 f : x, y, z ; $\frac{1}{3}+x, \frac{2}{3}+y, \frac{2}{3}+z$; $\frac{2}{3}+x, \frac{1}{3}+y, \frac{1}{3}+z$

$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$; $\frac{1}{3}-x, \frac{2}{3}-y, \frac{2}{3}-z$; $\frac{2}{3}-x, \frac{1}{3}-y, \frac{1}{3}-z$

$\bar{y}, x-y, z$; $\frac{1}{3}-y, \frac{2}{3}+x-y, \frac{2}{3}+z$; $\frac{2}{3}-y, \frac{1}{3}+x-y, \frac{1}{3}+z$

$y, y-x, \bar{z}$; $\frac{1}{3}+y, \frac{2}{3}+y-x, \frac{2}{3}-z$; $\frac{2}{3}+y, \frac{1}{3}+y-x, \frac{1}{3}-z$

$$y-x,\ \bar{x},\ z\ ;\quad \frac{1}{3}+y-x,\ \frac{2}{3}-x,\ \frac{2}{3}+z\ ;\quad \frac{2}{3}+y-x,\ \frac{1}{3}-x,\ \frac{1}{3}+z$$

$$x-y,\ x,\ \bar{z}\ ;\quad \frac{1}{3}+x-y,\ \frac{2}{3}+x,\ \frac{2}{3}-z\ ;\quad \frac{2}{3}+x-y,\ \frac{1}{3}+x,\ \frac{1}{3}-z$$

avec $x = 0,336$; $y = 0,007$; $z = 0,247$.

Ces résultats établissent sans équivoque l'isotypie de notre composé et de la forme rhomboédrique de Cr_2S_3 (fig. 26).

Fait unique dans l'étude des systèmes M_xTiS_2, la phase $NiTi_3S_6$ ne possède pas d'homologues dans les séries mettant en jeu fer et cobalt. Pour ces deux métaux, les dérivés $M_{0,33}TiS_2$ existent cependant, mais leur structure, différente de celle de $Ni_{0,33}TiS_2$, les rapproche de la phase $Ni_{0,40}TiS_2$.

IV - LES COMPOSES $Fe_{0,33}TiS_2$, $Co_{0,33}TiS_2$ et $Ni_{0,40}TiS_2$.

Les spectres de poudre de ces composés (tableaux XXIII, XXIV, XXV de l'annexe), s'interprètent en considérant des mailles hexagonales multiples de celle de TiS_2 avec :

$$a \simeq a'\sqrt{3} \qquad\qquad c \simeq 2c'$$

	a (Å)	c (Å)	$d_{calc.}$	$d_{obs.}$
$Fe_{0,33}TiS_2$	5,91 ± 0,01	11,45 ± 0,02	3,75	3,71
$Co_{0,33}TiS_2$	5,88 ± 0,01	11,26 ± 0,02	3,89	3,88
$Ni_{0,40}TiS_2$	5,88 ± 0,01	11,32 ± 0,02	3,98	3,95

La condition d'existence $l = 2n$ observée pour les réflexions de type hhl laisse le choix entre les groupes spatiaux $P31c$, $P\bar{3}1c$, $P\bar{3}c1$.

Les mesures de densités permettent de conclure à la présence de six motifs M_xTiS_2 par maille élémentaire.

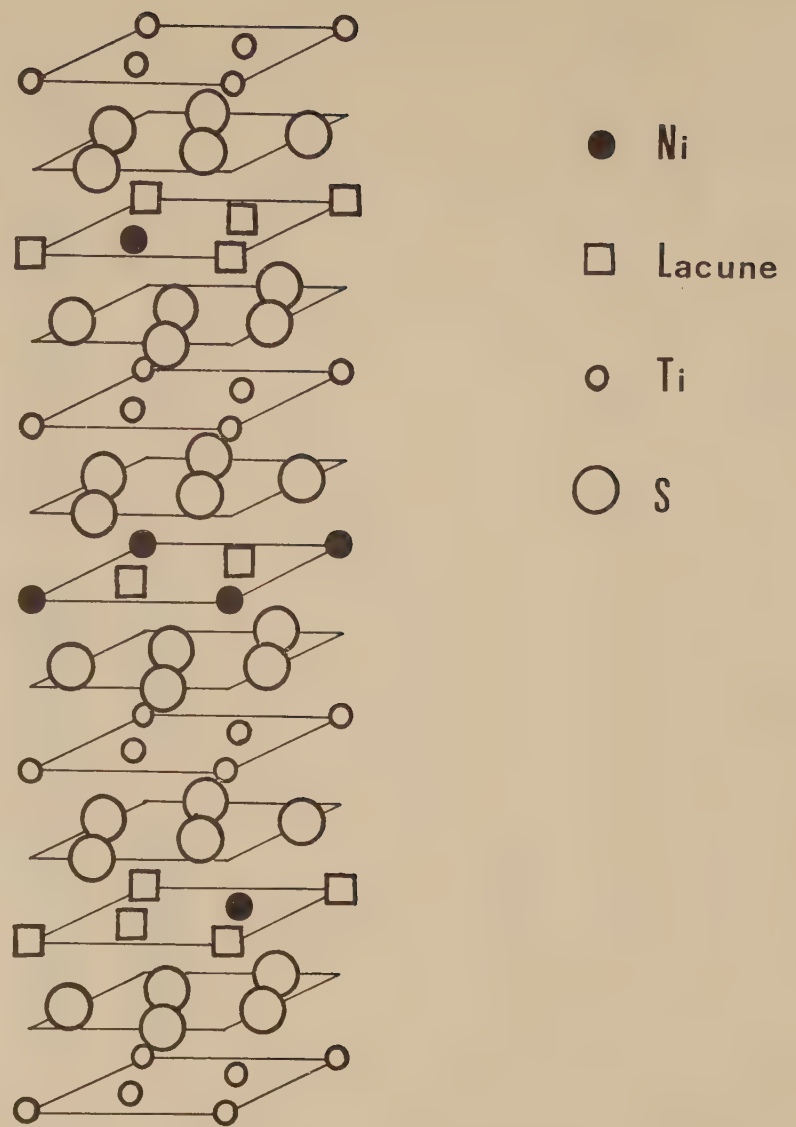


Fig. 26.– Structure de $Ni_{0,33}TiS_2$–

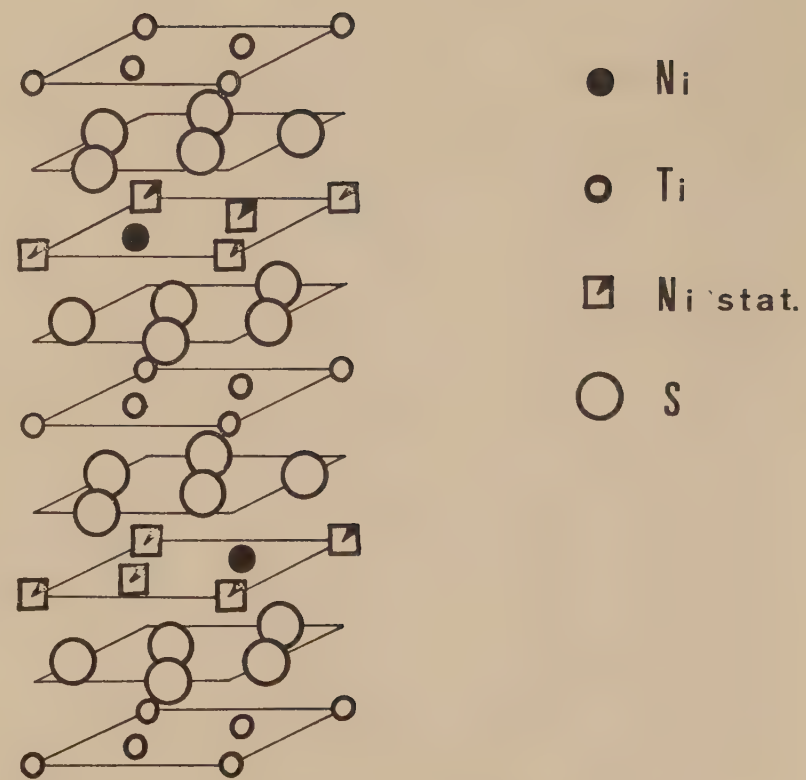


Fig. 27.– Structure de $Ni_{0,40}TiS_2$–

L'examen des spectres X fait apparaître une incontestable isotypie de ces trois dérivés et laisse en outre pressentir une étroite analogie avec la forme trigonale de Cr_2S_3 (22).

Nous traiterons tout d'abord le cas du dérivé $Ni_{0,40}TiS_2$ sur lequel a porté notre étude structurale.

En utilisant, dans le cadre du groupe $P\bar{3}1c$ de la variété trigonale de Cr_2S_3, les positions assignées pour ce dérivé, au chrome et au soufre, l'accord entre intensités calculées et intensités observées sur spectre de poudre est satisfaisant : d'entrée, le coefficient de reliabilité est égal à 0,12 ; après affinage il s'abaisse à 0,077.

Les positions occupées sont alors :

– 2 Ni en 2c : 1/3 , 2/3, 1/4 ; 2/3, 1/3, 3/4

– 2 Ti en 2b : 0, 0, 0 ; 0, 0, 1/2

– 4 Ti en 4f : 1/3, 2/3, z ; 2/3, 1/3, $\bar{z}$;
1/3, 2/3, 1/2 -z ; 2/3, 1/3, 1/2 +z

avec z = 0,003

– 12 S en 12 i : x, y, z ; $\bar{y}$, x-y, z ; y-x, $\bar{x}$, z
$\bar{x}$, $\bar{y}$, $\bar{z}$; y, y-x, $\bar{z}$; x-y, x, $\bar{z}$
y, x, 1/2+z ; $\bar{x}$, y-x, 1/2+z ; x-y, $\bar{y}$, 1/2+z
$\bar{y}$, $\bar{x}$, 1/2 -z ; x, x-y, 1/2 -z ; y-x, y, 1/2 -z

avec x = 0,345 ; y = 0,035 ; z = 0,373.

Il s'agit donc d'une structure de type "M_2X_3 trigonal" (fig. 27) bien que le rapport métal/chalcogène soit légèrement supérieur à 2/3. Ceci implique une occupation statistique par le métal excédentaire des positions octaédriques demeurées vacantes dans la structure d'un composé M_2X_3 trigonal rigoureusement stoechiométrique.

L'existence de deux phases de type M_2X_3, l'une rhomboédrique, l'autre trigonale, dans un même système métal-chalcogène, signalée d'abord par Jellinek pour le système chrome-soufre (22), a été également observée par Chevreton pour le système chrome-sélénium (23, 24) : dans ces deux cas, la forme trigonale apparaît aussi lorsque le rapport métal/chalcogène est supérieur à 2/3.

Par ailleurs, il faut remarquer la grande analogie entre les deux structures de type M_2X_3. Au sein de la couche lacunaire les arrangements métalliques sont rigoureusement les mêmes : seul diffère le mode d'empilement des couches lacunaires ; chacune d'entre elles est décalée par rapport à ses voisines selon des successions $(\alpha\beta)_n$ pour la variété trigonale, et $(\alpha\beta\gamma)_n$ pour la variété rhomboédrique.

Fer et cobalt conduisent à un seul composé de type M_2X_3 ; cependant, ces phases, isotypes de $Ni_{0,40}TiS_2$, semblent présenter un certain domaine d'existence : pour le fer, les variations paramétriques sont relativement notables et en particulier, la position des raies de surstructure évolue avec x. L'étude de cette variation (fig. 28) permet de fixer à x = 0,33 et x = 0,38 respectivement les limites de la phase $Fe_{0,33}TiS_2$.

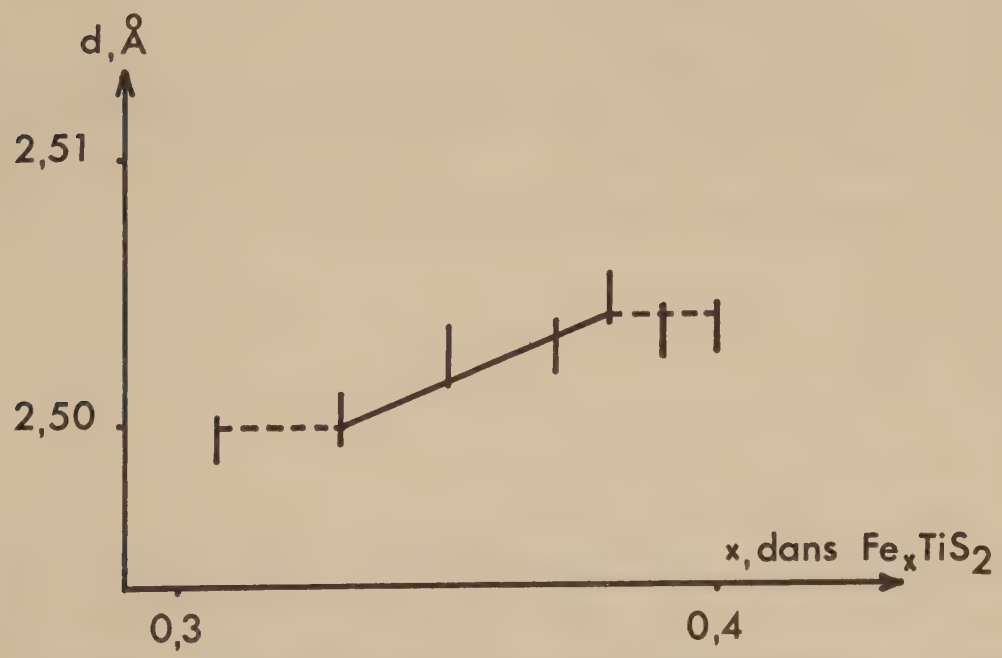


Fig. 28.– Evolution de la raie 201 avec la composition pour la phase $Fe_{0,33}TiS_2$.

En ce qui concerne le cobalt, aucune évolution paramétrique perceptible ne se manifeste dans cette zone de compositions. Cependant, sur les spectres de Guinier, seul le diagramme caractéristique de $Co_{0,33}TiS_2$ est observable sauf lorsque x dépasse la valeur 0,40. On peut donc raisonnablement penser que la phase $Co_{0,33}TiS_2$ présente un domaine d'existence à peu près analogue à celui qui caractérise $Fe_{0,33}TiS_2$.

V – LES PHASES $M_{0,50}$ TiS_2 ou MTi_2S_4.

Ces phases ont déjà été signalées par Wold (4) qui leur a attribué une structure de type Cr_3S_4 (fig.29).

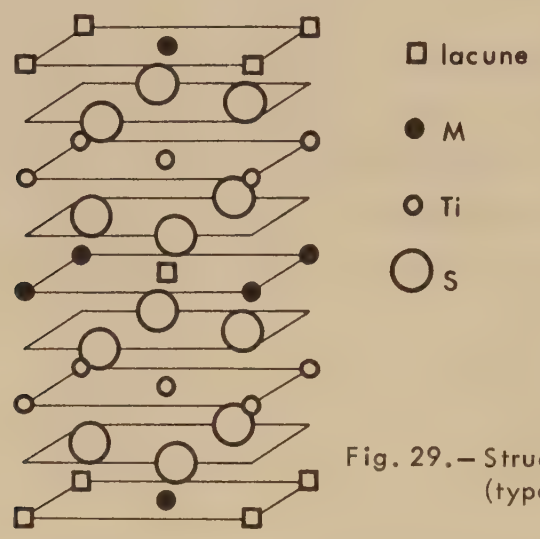


Fig. 29.– Structure des composés MTi_2S_4 (type Cr_3S_4).

Les paramètres de la maille monoclinique sont :

$a \simeq a'\sqrt{3}$

$b \simeq a'$ $\beta \simeq 90°$

$c \simeq 2c'$

avec

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β°	d_{calc}	$d_{obs.}$
$FeTi_2S_4$	5,95 ± 0,01	3,417 ± 0,005	11,53 ± 0,02	90,20 ± 0,1	3,97	3,96
$CoTi_2S_4$	5,89 ± 0,01	3,404 ± 0,005	11,25 ± 0,02	90,3 ± 0,1	4,17	4,10
$NiTi_2S_4$	5,90 ± 0,01	3,399 ± 0,005	11,30 ± 0,02	90,10 ± 0,1	4,15	4,06

Les tableaux XXVI, XXVII et XXVIII de l'annexe donnent les spectres X de ces trois dérivés.

Ce schéma structural, bien que fort vraisemblable, n'est pas le seul envisageable. N'ayant pas obtenu de cristaux de qualité susceptible de permettre une étude cristallographique, nous ne pouvons conclure en ce domaine, les calculs menés sur spectre de poudre ne s'étant pas avérés probants.

VI - LES PHASES $M_{0,75}\ TiS_2$ ou $M_3\ Ti_4S_8$.

Les spectres X de ces composés (tableaux XXIX, XXX et XXXI de l'annexe) sont indexables selon des mailles monocliniques dérivant de celle de TiS_2, avec :

$a \simeq 2a'\sqrt{3}$

$b \simeq 2a'$ $\qquad \beta \simeq 90°$

$c \simeq 4c'$

avec

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β°	$d_{calc.}$	$d_{obs.}$
$Fe_3Ti_4S_8$	11,84 ± 0,02	6,85 ± 0,01	23,20 ± 0,05	90,30 ± 0,1	4,35	4,21
$Co_3Ti_4S_8$	11,92 ± 0,02	6,85 ± 0,01	22,46 ± 0,05	90,31 ± 0,1	4,53	4,46
$Ni_3Ti_4S_8$	11,98 ± 0,02	6,92 ± 0,01	22,86 ± 0,05	90,25 ± 0,1	4,35	4,30

La condition d'existence $h+k = 2n$ établit l'appartenance du réseau cristallin à l'un des groupes C2, Cm, C2/m. La maille élémentaire comporte huit motifs $M_3Ti_4S_8$ et sa géométrie suggère une analogie avec Fe_7S_8. Cependant, aucun monocristal convenable n'ayant été obtenu, nous n'avons pu confirmer cette hypothèse à l'aide des seuls spectres de poudre, qui comportent un nombre de raies beaucoup trop restreint vis-à-vis du grand nombre de variables présentes dans le système considéré.

CHAPITRE VI

PROPRIETES ELECTRIQUES ET MAGNETIQUES DES PHASES $M_x TiS_2$ (M = Fe, Co, Ni).

Une étude des propriétés électriques et magnétiques a été entreprise en collaboration avec le laboratoire de Chimie Minéralede la Faculté de Pharmacie de Paris (Professeur Flahaut). Les mesures, pratiquées par O. Gorochov et E. Barthélémy, ont révélé des comportements très complexes. Nous rapportons ici les résultats obtenus. Leur interprétation globale ne sera possible qu'après la collation des données fournies par diverses autres mesures physiques dont la mise en route est dès à présent effective grâce à la coopération de physiciens du solide.

I - MESURES ELECTRIQUES

Pour les compositions $M_{0,25}TiS_2$, $M_{0,33}TiS_2$, $Ni_{0,40}TiS_2$, $M_{0,50}TiS_2$ et parfois $M_{0,75}TiS_2$, de belles plaquettes hexagonales ont pu être obtenues par transport sous iode ou brome. Après lavage à l'acétone, elles ont été étudiées par O. Gorochov, au laboratoire du Professeur Flahaut, selon la méthode de Van der Pauw (chapitre I). Les dimensions des monocristaux atteignaient quelques millimètres pour le côté, l'épaisseur pouvant aller de 20 à 100 μ. Les contacts ont été obtenus par soudure ultrasonique avec apport d'indium. Toutes les mesures ont été réalisées perpendiculairement à l'axe c.

Les figures 30 à 37 donnent les variations de ρ en fonction de la température pour des cristaux de composition Fe_xTiS_2 (x = 0,25 ; 0,33 ; 0,50 ; 0,75)

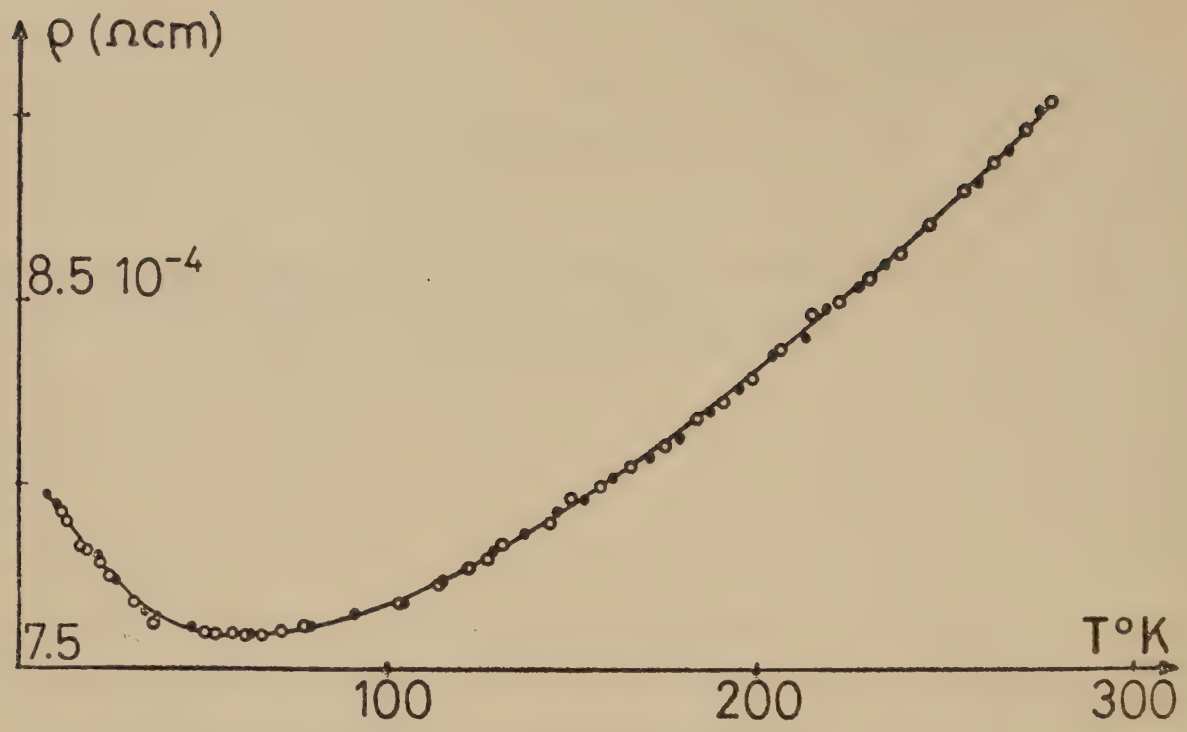


Fig. 30.– Courbe $\rho = f(T)$ pour un monocristal $Fe_{0,25}TiS_2$.

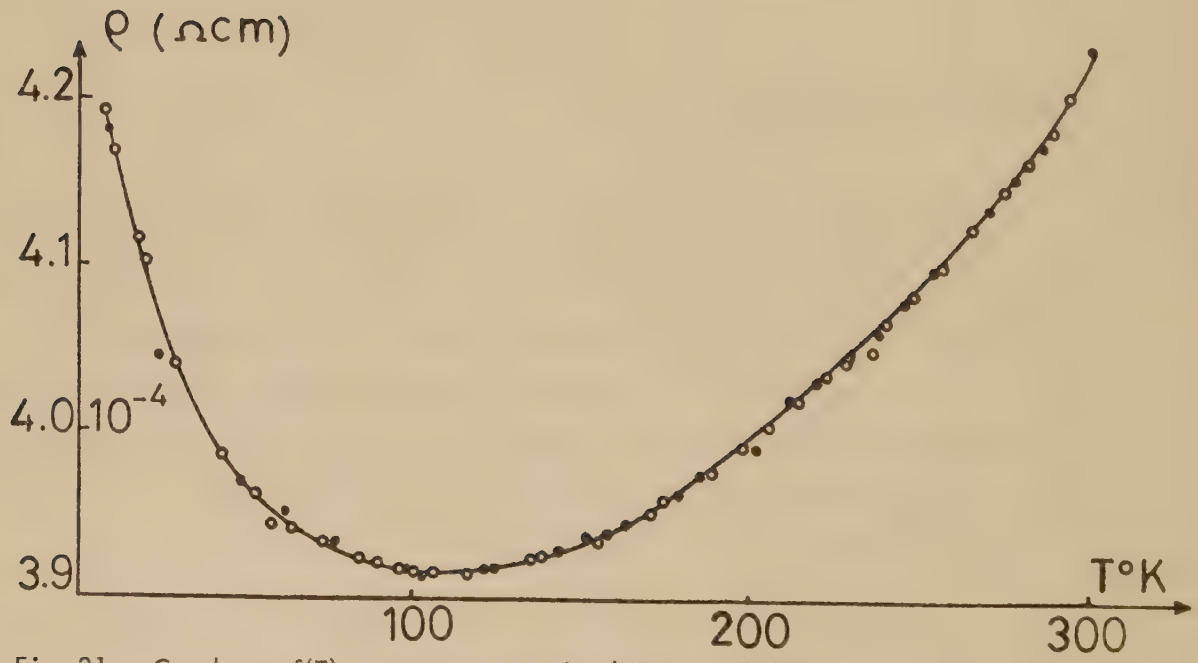


Fig. 31.– Courbe $\rho=f(T)$ pour un monocristal $Fe_{0,33}TiS_2$.

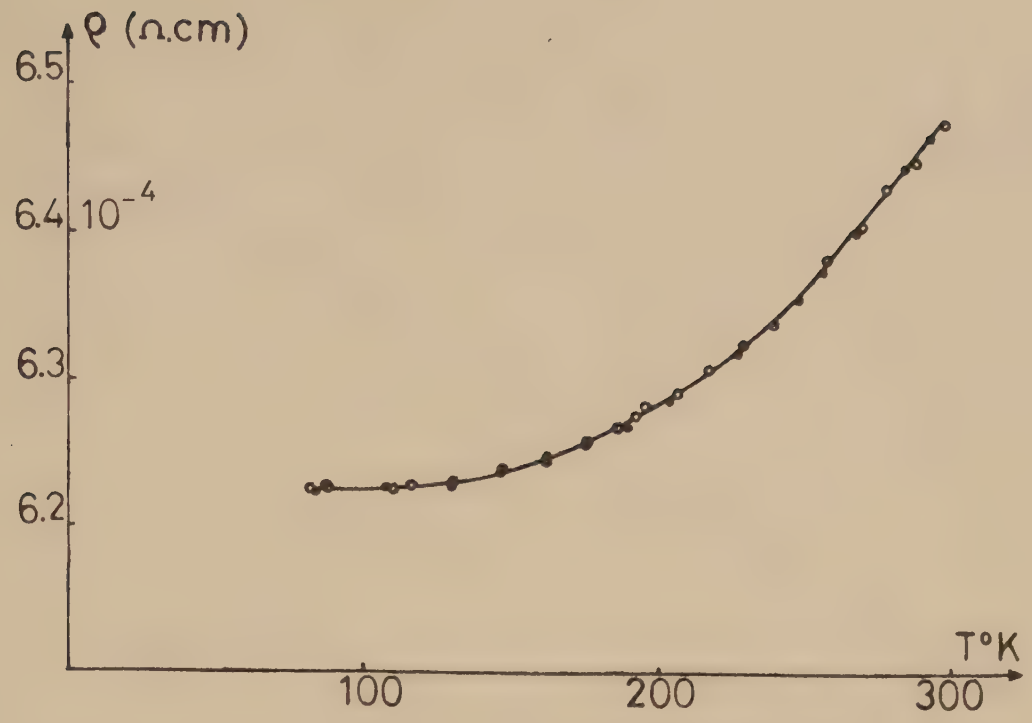


Fig. 32.– Courbe $\rho = f(T)$ pour un monocristal $Fe_{0,50}TiS_2$.

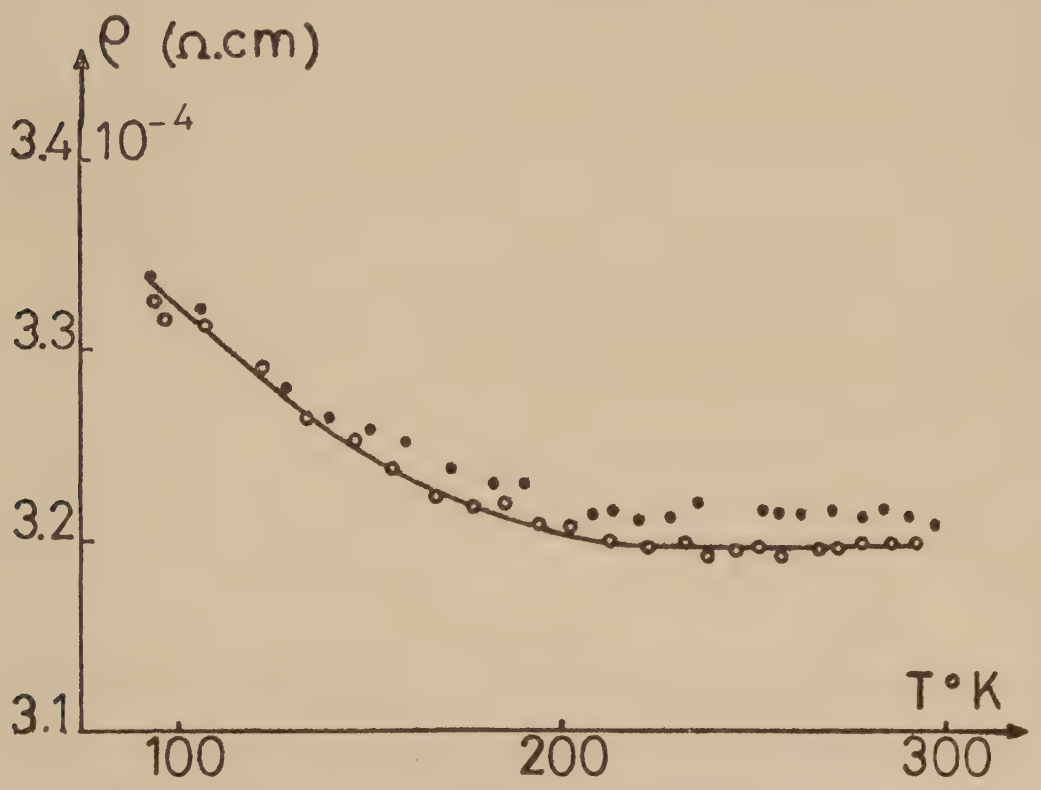


Fig. 33.– Courbe $\rho = f(T)$ pour un monocristal $Fe_{0,75}TiS_2$.

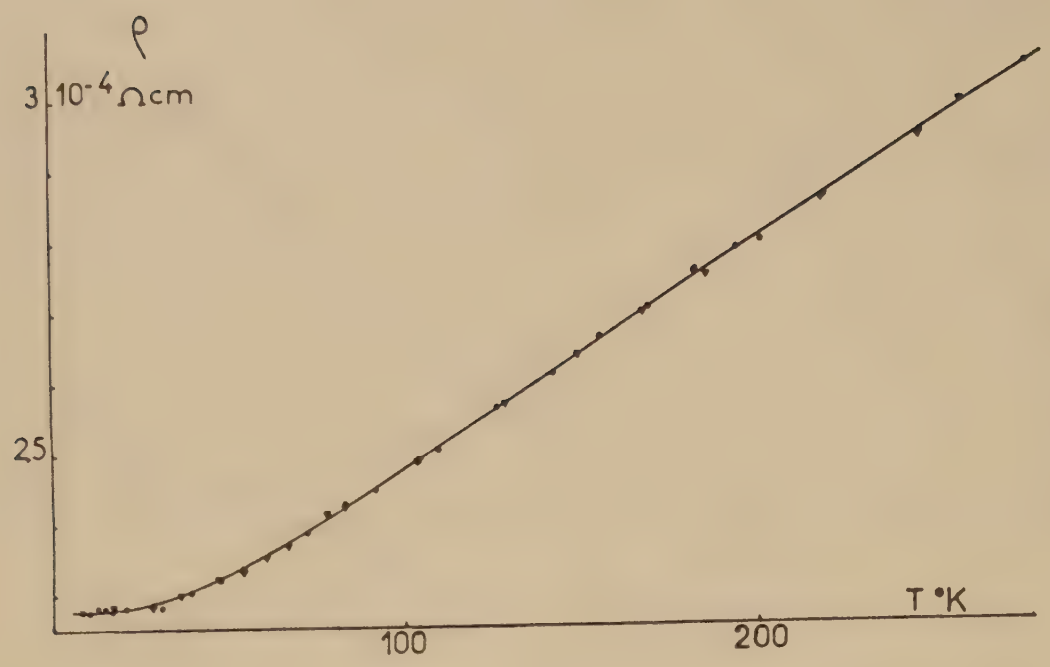


Fig. 34.– Courbe $\rho = f(T)$ pour un monocristal $Ni_{0,25}TiS_2$.

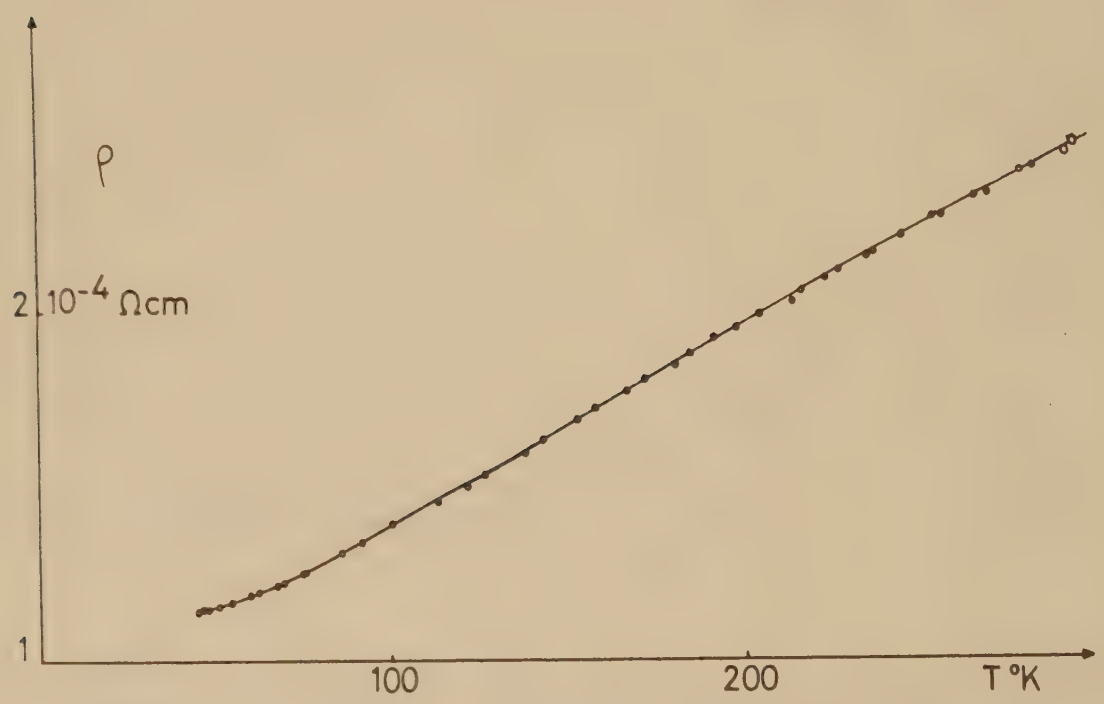


Fig. 35.– Courbe $\rho = f(T)$ pour un monocristal $Ni_{0,33}TiS_2$.

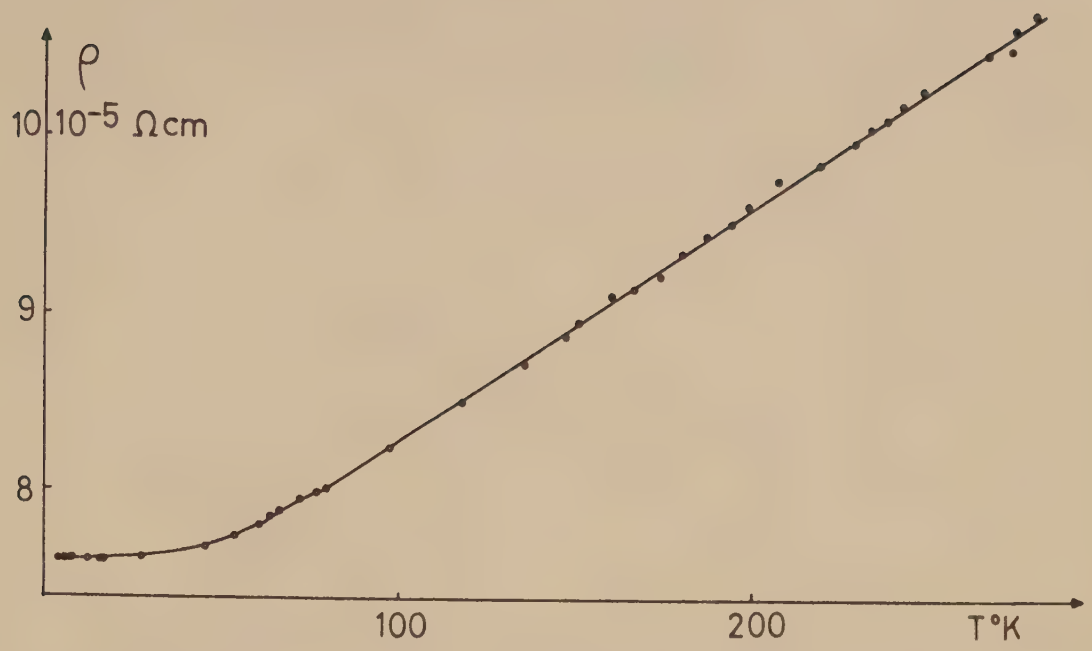


Fig. 36.– Courbe $\rho = f(T)$ pour un monocristal $Ni_{0,40}TiS_2$.

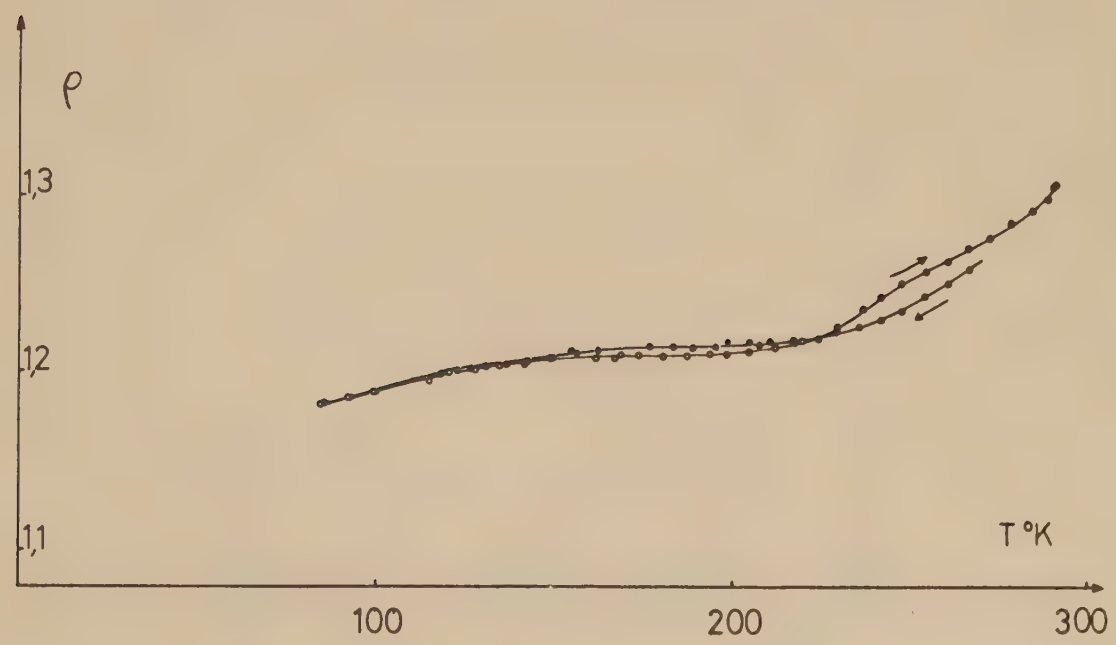


Fig. 37.– Courbe faisant apparaître la présence de transitions (la résistivité est portée en unités arbitraires): $\rho = f(T)$ pour un monocristal $Ni_{0,50}TiS_2$.

et $Ni_x TiS_2$ (x = 0,25 ; 0,33 ; 0,40 ; 0,50). Des mesures sur barreaux frittés ont été faites par nous-mêmes pour diverses compositions $M_\varepsilon TiS_2$ (fig. 38, 39 et 40). L'intérêt de ces dernières déterminations est très limité : elles font apparaître un comportement métallique mais n'autorisent évidemment aucune mesure absolue.

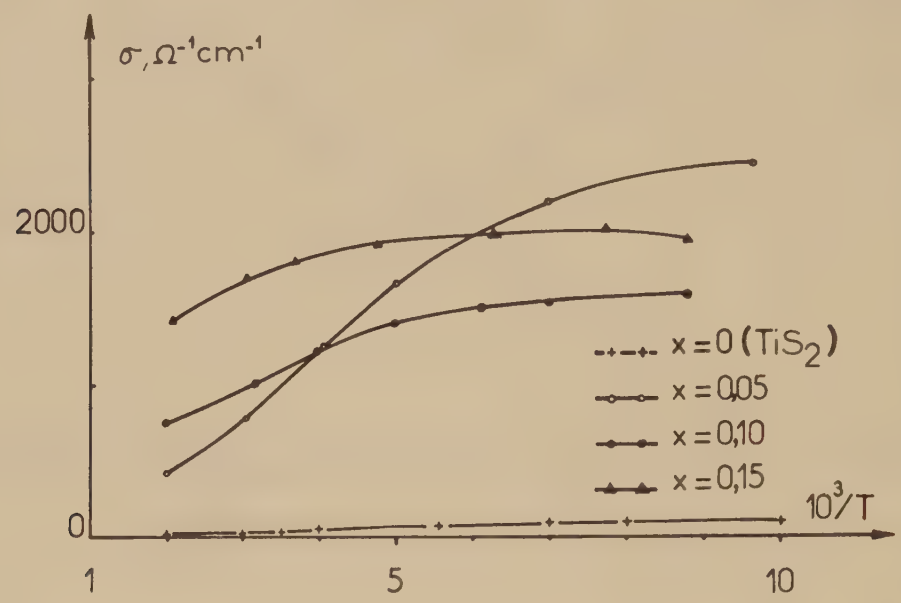


Fig. 38.– Système Fe – TiS_2 : courbes $\sigma = f(10^3/T)$ relatives à quelques faibles valeurs de $x(Fe_\varepsilon TiS_2)$.

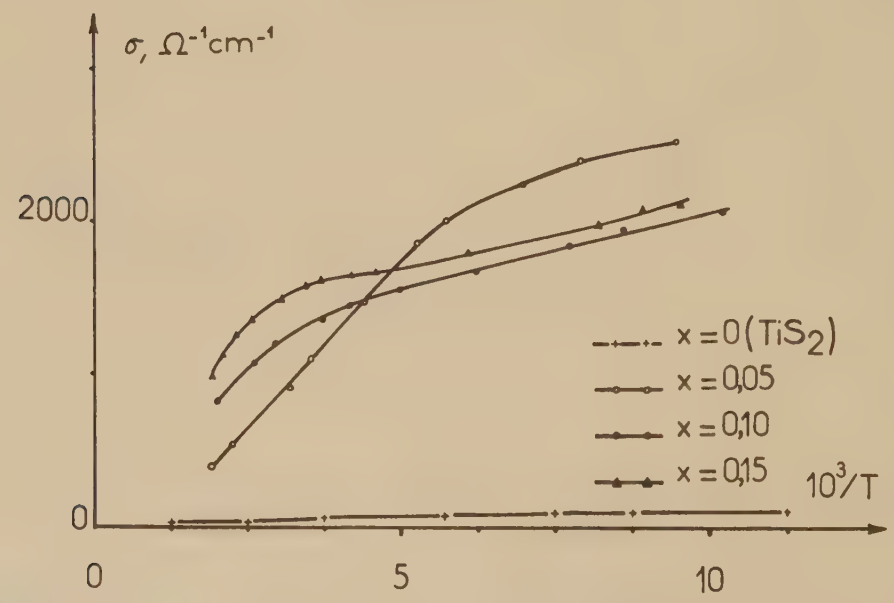


Fig. 39.– Système Co – TiS_2 : courbes $\sigma = f(10^3/T)$ relatives à quelques faibles valeurs de $x(Co_\varepsilon TiS_2)$.

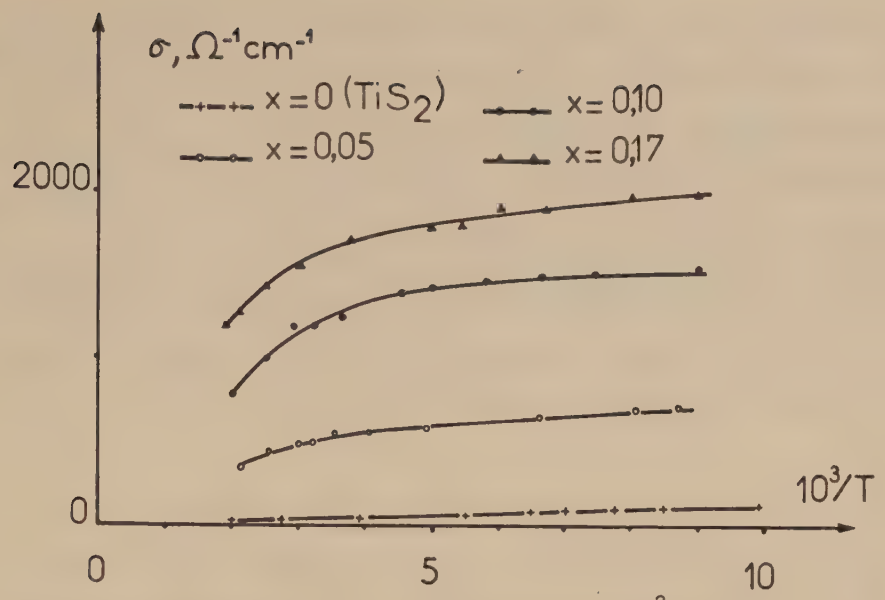


Fig. 40.– Système $Ni_{\varepsilon}TiS_2$: courbes $\sigma = f(10^3/T)$ relatives à quelques faibles valeurs de $x(Ni_{\varepsilon}TiS_2)$.

Il est difficile d'apporter actuellement une interprétation complète des phénomènes observés. L'une des causes de cette incapacité doit être recherchée dans le comportement de TiS_2 lui-même, objet de nombreuses et récentes controverses (25), (26), (27). La variation de la conductivité de TiS_2 en fonction de la température (fig. 41) tend à l'assimiler à première vue à un semi-conducteur hautement dégénéré. Ce comportement est déjà en lui-même anormal.

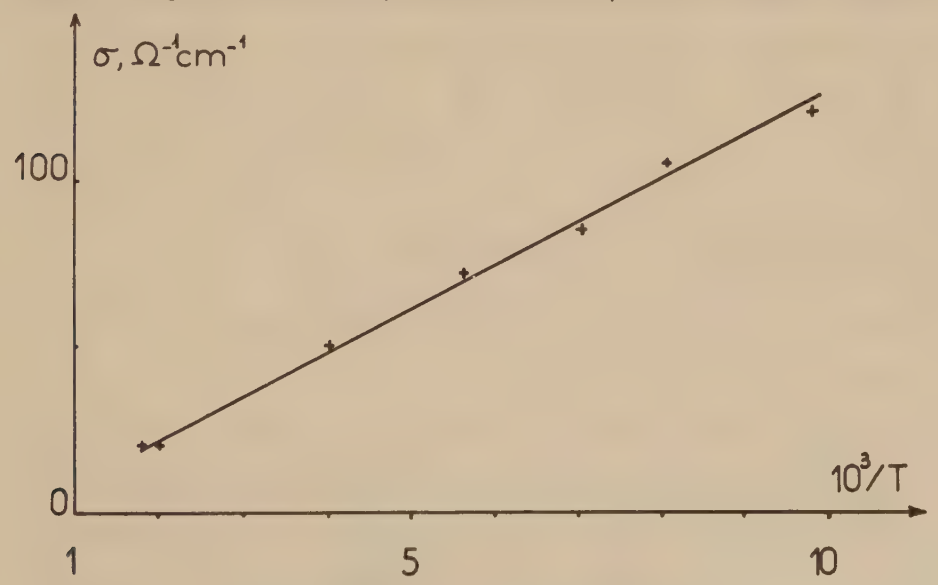


Fig. 41.– Courbe $\sigma = f(10^3/T)$ relative à TiS_2.

Des modèles ont en effet été établis par Yoffe (28) pour les sulfures lamellaires MS_2 à coordinence métallique octaédrique et par Haas et Jellinek (29), (30) dans le cas des dérivés "prismatiques". Le fait essentiel est l'existence de bandes d situées dans l'intervalle fondamental entre une bande de valence σ liante, essentiellement sp anionique, et une bande de conduction σ^* à caractère cationique. Le degré de remplissage de ces bandes d détermine les propriétés électriques. Dans le cas d'une coordinence métallique octaédrique, il s'agit d'une bande unique t_{2g} alors que dans le modèle prismatique on rencontre successivement une bande étroite a'_1, puis une bande e' (fig. 42).

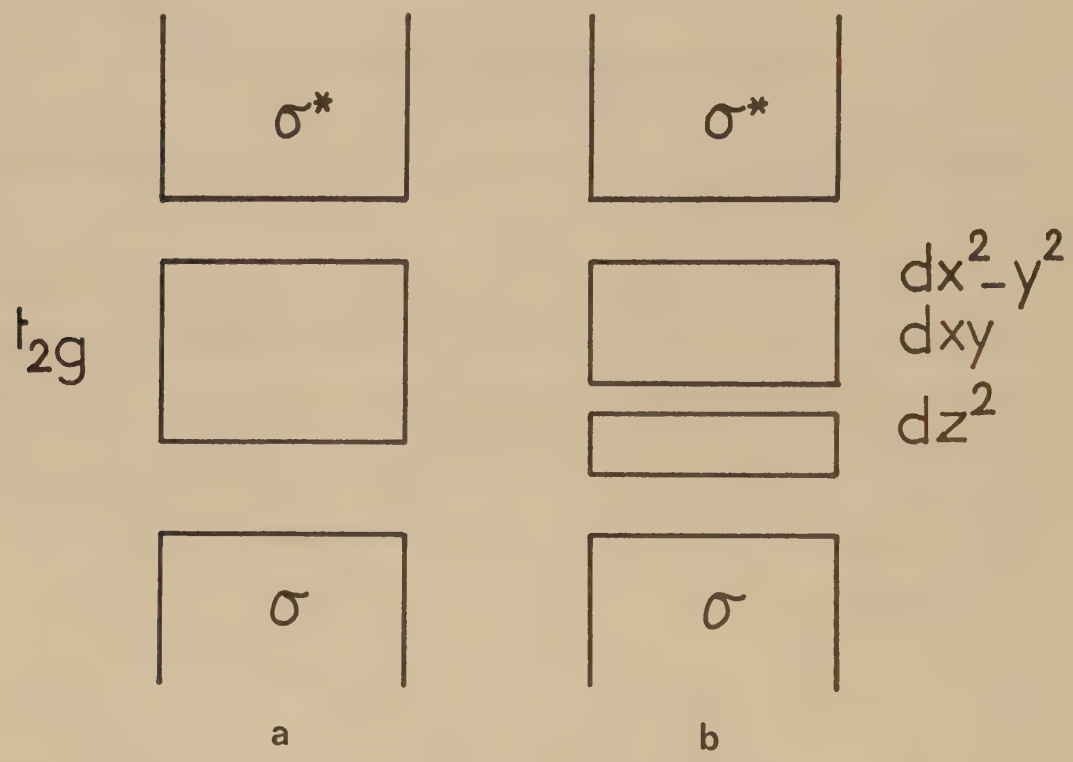


Fig. 42.– Schéma de bandes pour un chalcogénure MX_2.
a) : le métal est en environnement octaédrique ;
b) : le métal exerce une coordinence prismatique.

Dans un sulfure lamellaire MS_2, la bande de valence est complète avec seize électrons (c'est le cas des éléments IV A), et des électrons additionnels (comme pour NbS_2, MoS_2, TcS_2 ...) vont dans les bandes non liantes à caractère d prépondérant. Les propriétés semi-conductrices de ZrS_2 (d^0) et de PtS_2 (d^6), de type "octaédrique", correspondent ainsi à une bande dt_{2g} soit vide, soit rem-

plie, cependant que celles de $Mo\ S_2$ sont une conséquence directe de l'adoption du type "prismatique" (la configuration d^2 donne une bande a'_1 totalement remplie). $V\ Se_2$ (d^1) de type "octaédrique" est un meilleur conducteur que $Nb\ Se_2$ (d^1) de type "prismatique", car la bande t_{2g} est plus large que la bande a'_1. $Re\ S_2$ (d^3) de type "octaédrique", constitue un cas intéressant : il est semi-conducteur car les trois électrons sont piégés dans des liaisons Re-Re, sous forme de clusters. Le même phénomène, avec les mêmes conséquences (semi-conductivité, contraction du paramètre a), a été observé par L. Trichet et J. Rouxel (31) pour les phases $M_x Zr S_2$ (M = Fe, Co, Ni).

$Ti\ S_2$ devrait donc être semi-conducteur. En fait, sa non stoechiométrie par excès de titane implique la présence de Ti^{+++} (de configuration $t_{2g}1$) et conduit à un état semi-conducteur hautement dégénéré.

Un premier modèle simple s'impose logiquement pour les phases $M_x\ Ti\ S_2$: l'insertion de cations de transition entre feuillets $[Ti\ S_2]$ successifs peut avoir comme corollaire un peuplement direct de la bande t_{2g} du réseau d'accueil par les électrons perdus par ces atomes et doit mener à un état métallique. Tel est bien en effet, par exemple, le sens des courbes des figures 38, 39 et 40. Mais, des mesures faites à basse température sur des cristaux $Fe_{0,25}\ Ti\ S_2$ et $Fe_{0,33}\ Ti\ S_2$, en particulier, montrent que les choses ne sont pas aussi simples. Il apparaît que la délocalisation des électrons d varie avec la température, avec une tendance marquée à un état localisé à basse température. Cette localisation à basse température peut correspondre à une levée de dégénérescence des niveaux d menant à des bandes étroites susceptibles d'être saturées et déterminant l'apparition d'une énergie d'activation. Le comportement global de $Fe_x Ti S_2$ se rapprocherait ainsi davantage de celui d'un semi-conducteur extrinsèque. La variation de ρ avec T est très faible, anormalement faible pour un métal. Pour $Ti\ S_2$, ρ varie de façon analogue à la résistivité d'un semi-métal et le nombre de porteurs est constant en fonction de la température. Ici par contre, les mesures d'effet Hall (fig. 43, 44 et 45) dénotent un nombre de porteurs variable avec la température. $Fe_{0,25} Ti S_2$ est d'abord de type n puis de type p, ce qui complique encore les choses en impliquant plusieurs mécanismes de conduction. $Ti S_2$ quant à lui est toujours de type n (27). Pour $Fe_{0,50} Ti S_2$ et $Fe_{0,75} Ti S_2$ (ainsi que pour $Fe_{0,33} Ti S_2$ non représenté), le type p est le mode unique.

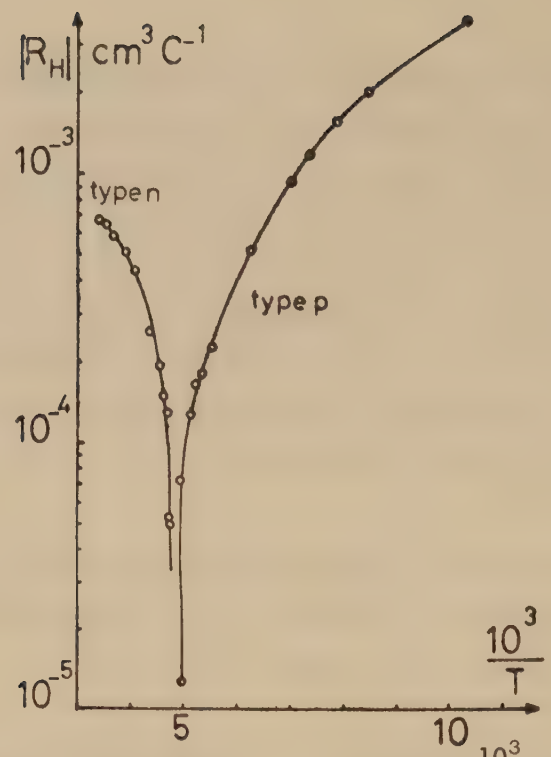


Fig. 43.– Evolution du coefficient de Hall avec $\frac{10^3}{T}$ pour $Fe_{0,25}TiS_2$.

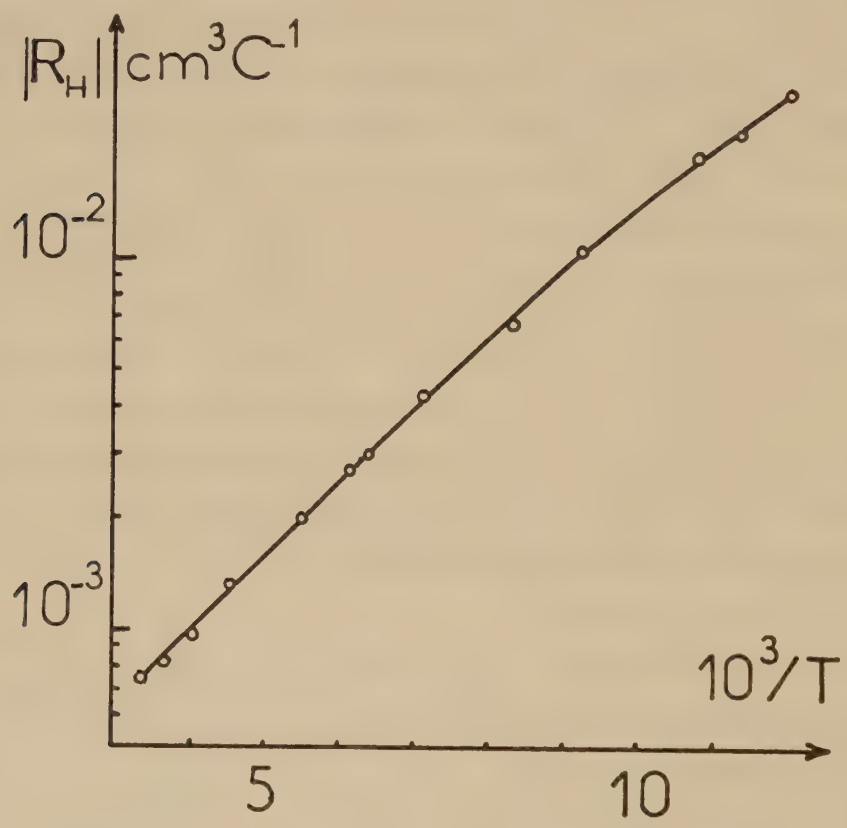


Fig. 44.– Evolution du coefficient de Hall avec $\frac{10^3}{T}$ pour $Fe_{0,50}TiS_2$.

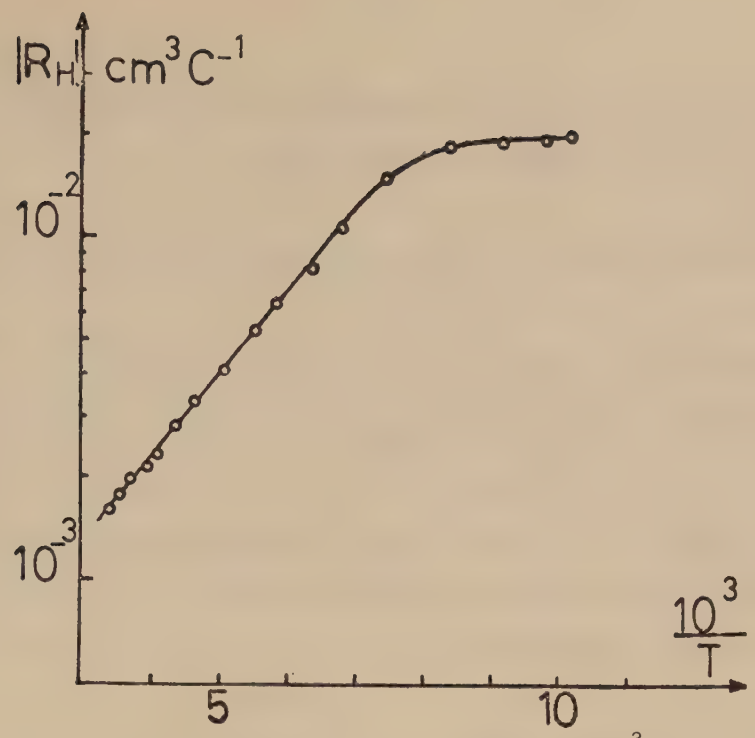
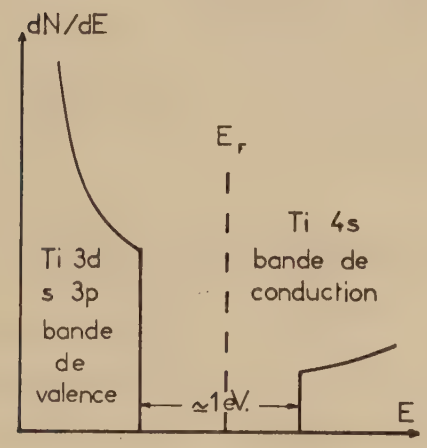


Fig. 45.– Evolution du coefficient de Hall avec $\frac{10^3}{T}$ pour $Fe_{0,75}TiS_2$.

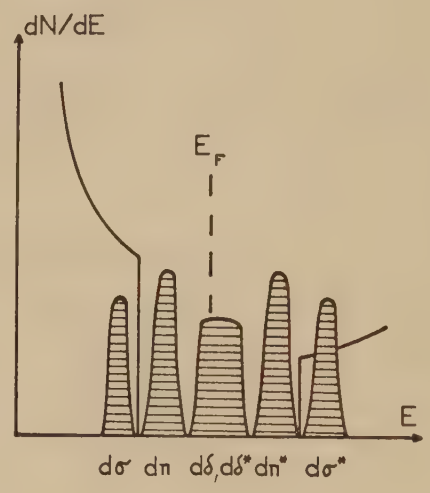
Nos composés pourraient être comparés enfin aux "bridge compounds" de J.C. Phillips (16). Cet auteur désigne ainsi une phase telle que $Ti_{1+y}S_2$ ($0,1 \leqslant y \leqslant 0,5$). Il ne s'agit plus d'un composé sandwich, les atomes de titane sont distribués alternativement entre des feuillets totalement ou partiellement occupés. Les y atomes de titane forment autant de "ponts" reliant entre eux les feuillets remplis $[TiS_2]$ et apportent une contribution à la densité d'états au voisinage du niveau de Fermi, différente de celle de donneurs de type "intercalaire". Ceci apparaît clairement dans les études de supraconductivité qui ont été réalisées : nos produits, par exemple Li_xTiS_2, ne sont pas supraconducteurs, même à très basse température (les mesures ont été faites par Joe Revelli (32)) ; au contraire, une phase telle que $Li_xTi_{1,1}S_2$ présente des T_c pouvant aller en fonction de x de 10 à 13°K. Les phases $Li_xTi_{1+y}S_2$ sont donc de nature différente ; il s'agit de composés pontaux intercalés et non de simples intercalaires. Le titane supplémentaire y joue un rôle capital. L'élément M inséré dans la seconde partie de ce travail doit logiquement pouvoir tenir le même rôle, encore qu'on puisse se demander, puisque TiS_2 n'est jamais parfaitement stoechiométrique, à partir de quand on doit parler de "bridge compound" ou de sulfure non stochiomé-

trique. Sans doute faut-il réserver l'appellation "bridge compound" aux compositions permettant un arrangement de type M_3S_4.

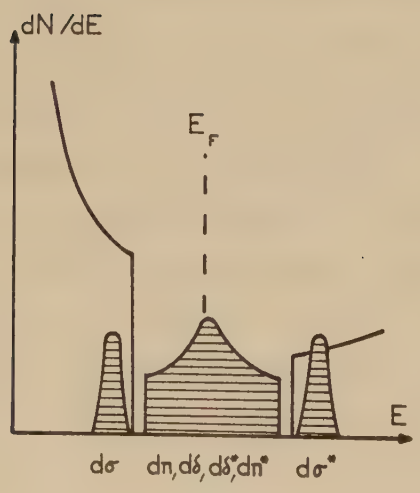
La densité d'états selon Phillips est portée sur la figure 46 (a, b et c). Pour des valeurs faibles de y (cas des solutions solides $M_\varepsilon TiS_2$ ou de $Ti_{1+\varepsilon}S_2$), chaque atome métallique "pontal" est lié à ses voisins (six atomes de soufre) et aussi au titane du feuillet $[TiS_2]$ saturé (distances de l'ordre de 2,85 Å, pour 2,90 Å dans le titane métallique lui-même). Les niveaux 3d de l'atome "pontal" éclatent en niveaux σ, Π et δ liants et antiliants. Le recouvrement ddδ est faible (≤ 0,1 eV) de sorte que l'effet des autres interactions élargit dδ et dδ* en une seule bande dont Phillips admet qu'elle est, pour $Ti_{1,1}S_2$, au quart pleine, avec une largeur d'environ 0,2 eV.



a



b



c

Fig. 46.– Densité d'états électroniques au voisinage du niveau de Fermi (d'après Phillips (16)).

a) – TiS_2 rigoureusement stoechiométrique est semi-conducteur ;

b) – $Ti_{1+y}S_2$ ($y \lesssim 0,1$). Seuls les états δ et δ* donnent naissance à une bande unique ;

c) – $Ti_{1+y}S_2$ ($0,1 < y \leqslant 0,5$). Les états Π et δ (liants et antiliants) forment une bande unique.

– Aux bandes hachurées doit être appliqué un facteur multiplicatif y.

Pour des valeurs plus fortes du peuplement de la couche intermédiaire (Ti_3S_4 selon Phillips, M_xTiS_2 avec $x \simeq 0,50$), les recouvrements possibles en raison du raccourcissement des distances M-M dans la couche insérée mènent à une bande large (fig. 46c) partiellement remplie.

Ces modèles auraient le mérite d'expliquer qu'effectivement, dans le cas du fer, pour les faibles teneurs, un modèle semi-conducteur existe, au moins à basse température (fig. 30 et 31) alors que l'état métallique tend à se manifester pour les valeurs plus grandes de x. Un état semi-conducteur à basse température est d'ailleurs possible, avec passage à un modèle métallique à plus haute température selon une transition de Peyers (33). Une composition $Fe_{0,25}TiS_2$ est effectivement très favorable pour une telle transformation.

Dans une certaine mesure, le modèle pour les faibles valeurs de x revient d'ailleurs au schéma simple du semi-conducteur extrinsèque par impureté : le niveau d'impureté introduit par le fer peuple la bande de conduction, et ce d'autant plus facilement qu'il en est plus proche et qu'il est lui-même plus peuplé.

II - MESURES MAGNETIQUES

Les mesures ont été faites selon la méthode de Faraday à l'aide d'une balance de translation horizontale. Elles ont été réalisées par O. Gorochov entre 77 et 300°K sur poudres et sur cristaux. Lorsque les courbes ainsi obtenues laissaient espérer des implications intéressantes à basse température, les mesures ont été reprises jusqu'à la température de l'hélium liquide (série du fer).

Nous pouvons distinguer en premier lieu entre solutions solides $M_\varepsilon TiS_2$ et phases M_xTiS_2 ($x = 0,25$; $0,33$; $0,40$; $0,50$; $0,75$). Les solutions solides présentent un comportement classique de type paramagnétique de Curie-Weiss perturbé par une composante indépendante de la température. Pour le nickel, tous les échantillons ont montré un très faible paramagnétisme variant peu avec la température : ceci suggère une très forte contribution dans ce cas, du paramagnétisme indépendant de la température (ou P.I.T.). Les figures 47, 48, 49 et 50 illustrent ces faits. Après correction par le paramagnétisme indépendant de la température,

les droites $\chi - \chi_{P.I.T.} = \frac{C}{T-\theta}$ mènent à un moment calculé de l'ordre de 4 μ B pour le fer ($\chi_{P.I.T.} \simeq 50.10^{-6}$ u.e.m.c.g.s. mole^{-1}) et 2,90 μ B pour le cobalt ($\chi_{P.I.T.} \simeq 100.10^{-6}$ u.e.m. c.g.s. mole^{-1}). Dans le cas du nickel, la valeur est difficile à préciser vu l'importance relative de la contribution du paramagnétisme indépendant de la température. Ces valeurs peuvent signifier que fer et cobalt sont présents sous la forme d'ions Fe^{++} et Co^{++} en entourage octaédrique haut spin, mais que des liaisons Fe-Fe ou Co-Co viennent réduire d'une unité le nombre des électrons célibataires présents sur chacun (les moments théoriques sont dans cette hypothèse 3,87 et 2,83 μ B respectivement). Dans le cas du nickel, le même schéma conduirait à admettre la formation de deux liaisons métal-métal. Il est certain que le caractère plus covalent des liaisons Ni-S, laissant une charge résiduelle plus faible sur le métal, favorise la formation de liaisons métal-métal.

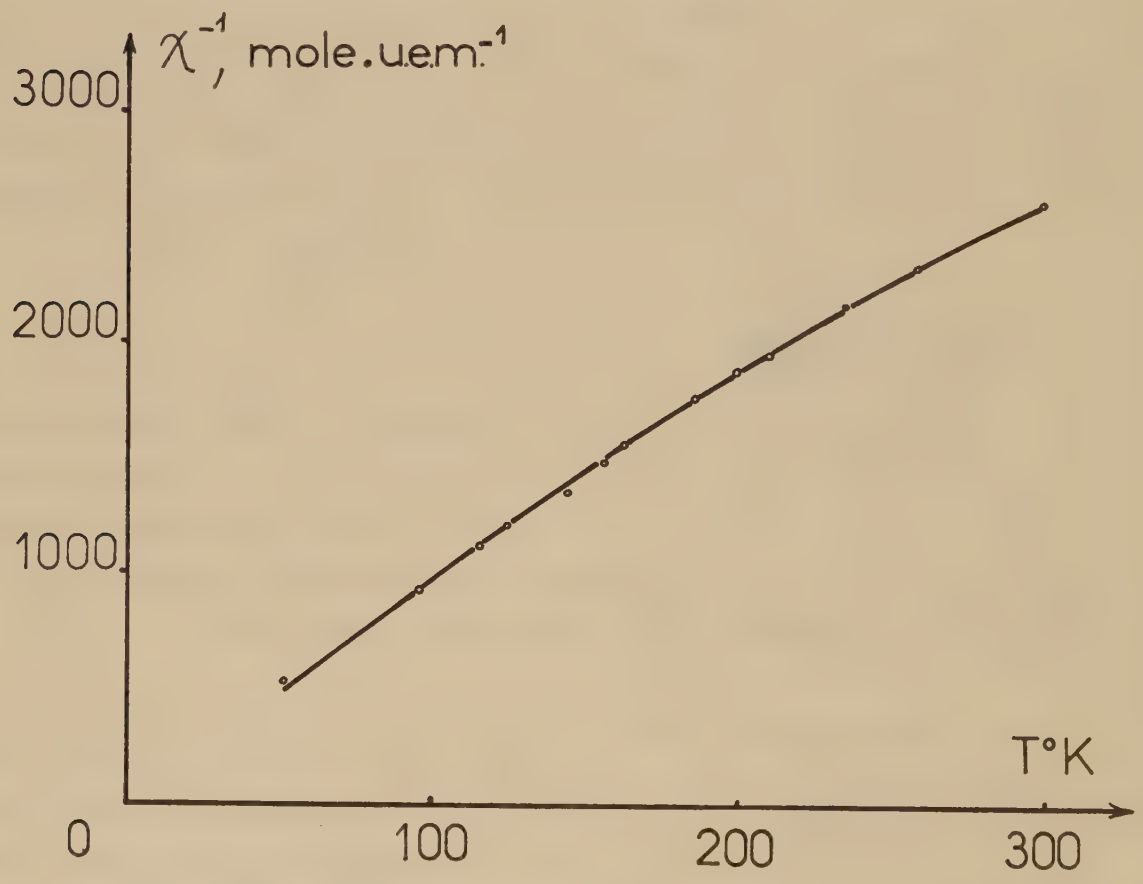


Fig. 47.– Courbe $\chi^{-1} = f(T)$ relative à $Fe_{0,05}TiS_2$.

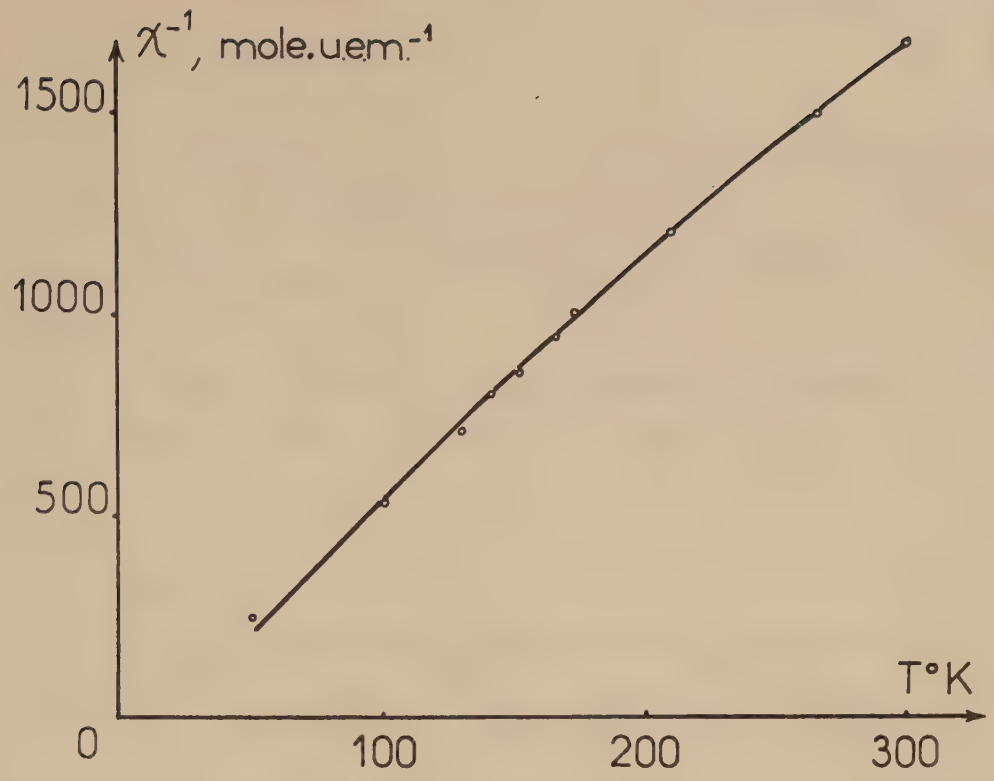


Fig. 48.– Courbe $\chi^{-1} = f(T)$ relative à $Fe_{0,075}TiS_2$.

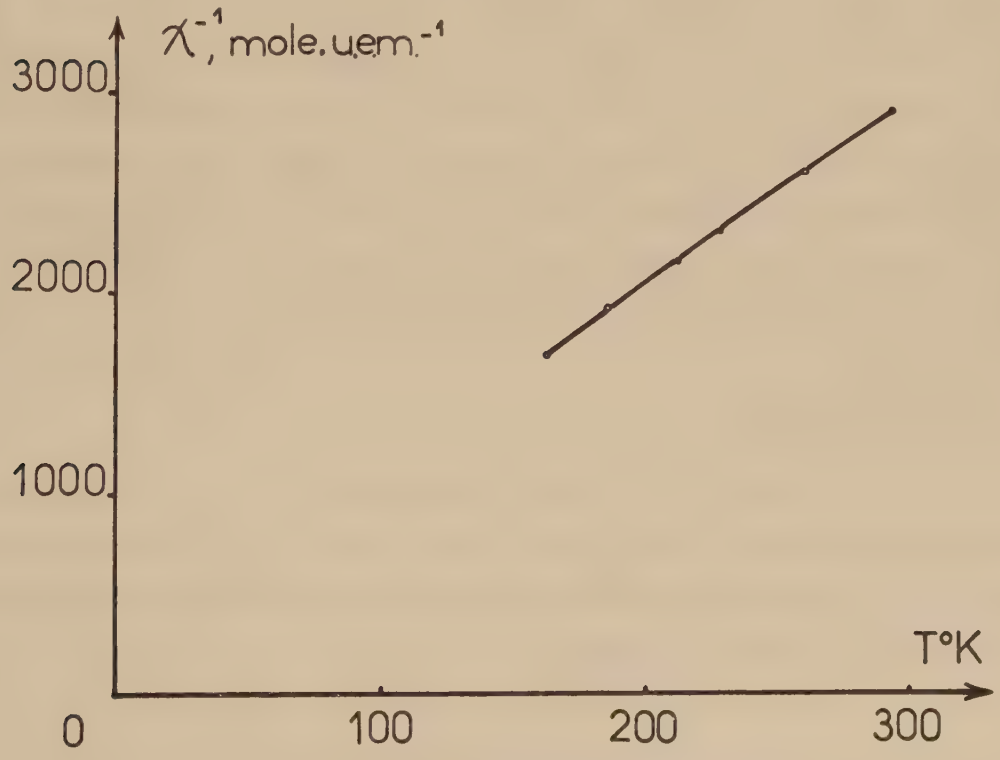


Fig. 49.– Courbe $\chi^{-1} = f(T)$ relative à $Co_{0,10}TiS_2$.

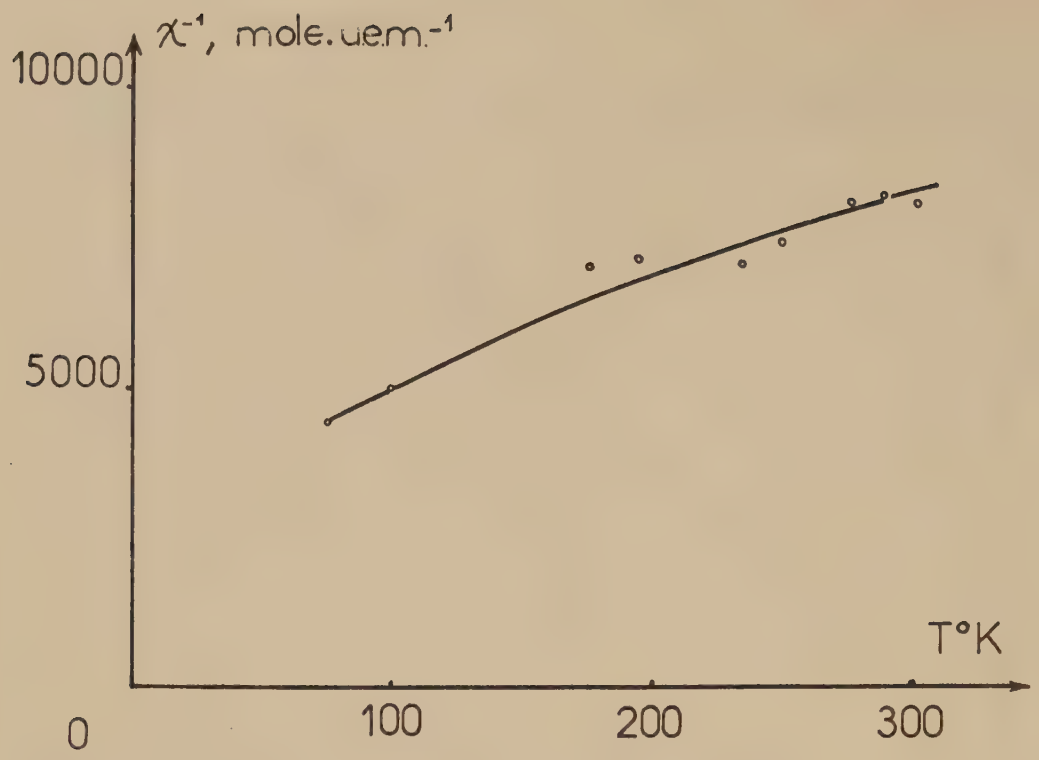


Fig. 50.– Courbe $\chi^{-1} = f(T)$ relative à $Ni_{0,075}TiS_2$.

Cette hypothèse nous semble toutefois en désaccord avec le fait qu'il soit difficile d'admettre la formation de telles liaisons M-M pour les faibles teneurs en inséré. Phillips, nous l'avons vu (§ I), suggère des liaisons avec le titane des couches pleines. On peut aussi considérer que le don des deux électrons 4s de l'inséré M à la bande t_{2g} du réseau d'accueil se produit bien systématiquement, mais ce transfert peut être suivi d'un "back coming" qui sera fonction de la position des niveaux d respectifs de Fe, Co, Ni dans l'échelle énergétique : le nickel ayant le niveau le plus bas se prêterait mieux à ce transfert. Cette hypothèse de redistribution électronique sur les niveaux d nous a été suggérée par J.B. Goodenough (34).

En ce qui concerne les phases successives M_xTiS_2, le problème doit être abordé différemment en fonction de chaque élément M. Le cas du cobalt, apparemment le plus simple, sera évoqué d'abord. Les cas du fer et du nickel se sont en effet révélés très complexes.

1°) - Cas du cobalt :

Les courbes obtenues entre 77 et 300°K sont reportées sur la figure 51. Le tracé $\chi = f(T)$ y fait bien apparaître une évolution d'un mode paramagnétique de Curie-Weiss (perturbé par du P.I.T.) pour $Co_{0,25}TiS_2$, vers un état de paramagnétisme indépendant de la température à mesure que x croît.

La série des dérivés du cobalt manifeste incontestablement une continuité à laquelle on peut faire participer la phase $Co_{\varepsilon}TiS_2$.

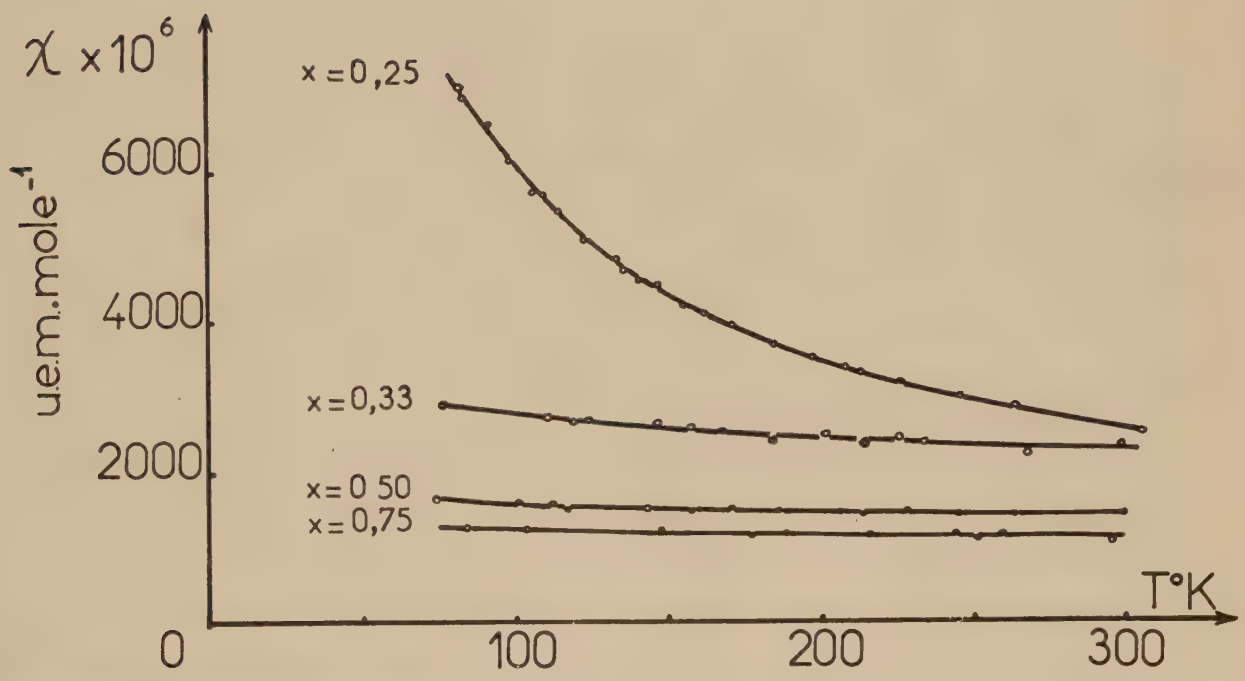


Fig. 51.– Courbes $\chi = f(T)$ relatives au système Co_xTiS_2.

2°) - Cas du fer :

$Fe_{0,25}TiS_2$ (fig. 52) présente entre 77 et 300°K une courbe de type Curie-Weiss. Cependant, une étude à basse température suggère la présence d'interactions ferromagnétiques. Toutefois, la saturation apparaît très lentement et un modèle classique est difficilement applicable. La loi de Curie-Weiss n'est pas parfaitement suivie (P.I.T. parasite), dénotant encore une certaine continuité avec le domaine $Fe_{\varepsilon}TiS_2$.

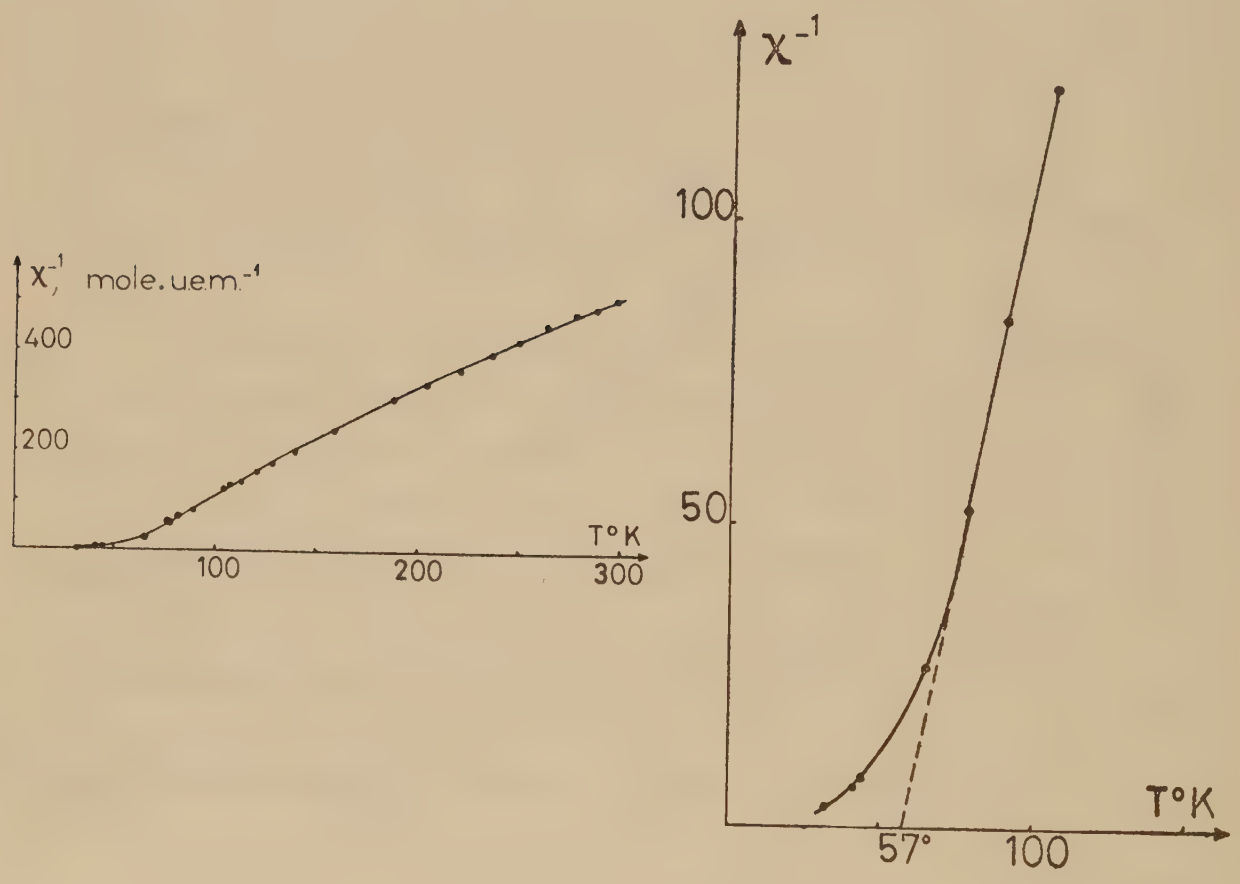


Fig. 52.– Courbe $\chi^{-1} = f(T)$ relative à $Fe_{0,25}TiS_2$.

$Fe_{0,33}TiS_2$ (fig. 53) présente une loi de Curie-Weiss mieux suivie. Un état ferromagnétique se manifeste à basse température ; la susceptibilité n'atteint pas, cependant, les valeurs couramment observées pour un domaine ferromagnétique.

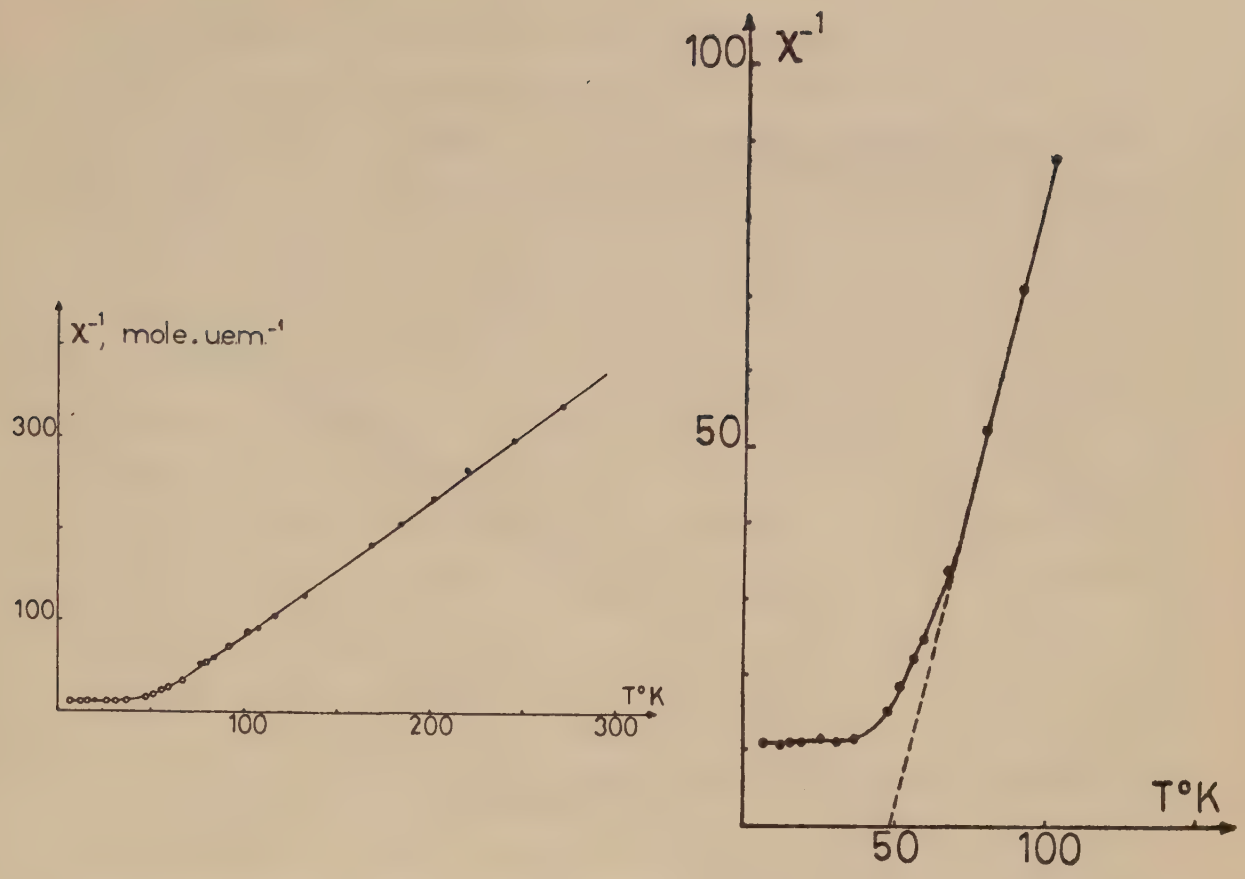


Fig. 53.– Courbe $\chi^{-1} = f(T)$ relative à $Fe_{0,33}TiS_2$.

$Fe_{0,50}TiS_2$ manifeste un comportement très particulier (fig. 54). La courbe dénote un comportement antiferromagnétique, le point de Néel se situant à 132°K, mais, au-dessous de cette température, un comportement ferromagnétique tout à fait inhabituel tend à se manifester. Wold avait obtenu exactement la même loi de variation pour son composé $FeTi_2S_4$ (35) ; la figure 55 rend compte de ses résultats : on y retrouve la courbe de notre $Fe_{0,50}TiS_2$ pour l'échantillon 1 et le type de variation de $Fe_{0,33}TiS_2$ pour l'échantillon 2 qui présenterait, selon Wold, un ordre imparfait entre fer et lacunes dans le plan 0 0 1/2 de TiS_2. Ce deuxième type de variation apparaît d'ailleurs comme une forme atténuée de la variation observée pour $Fe_{0,50}TiS_2$, suggérant la possibilité de proposer un modèle commun aux deux cas.

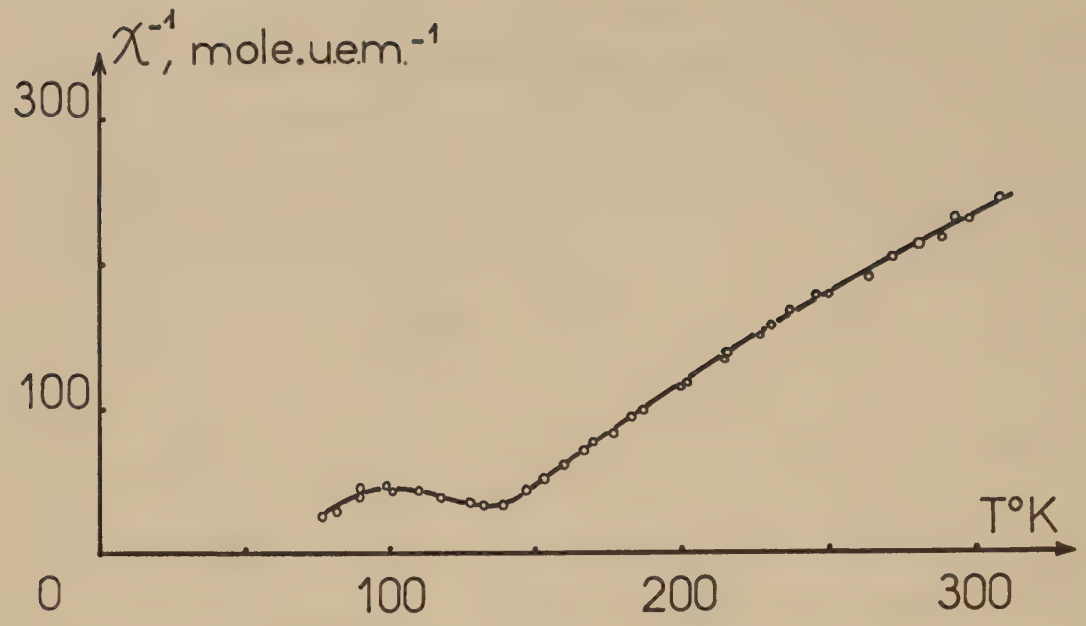


Fig. 54.– Courbe $\chi^{-1} = f(T)$ relative à $Fe_{0,50}TiS_2$.

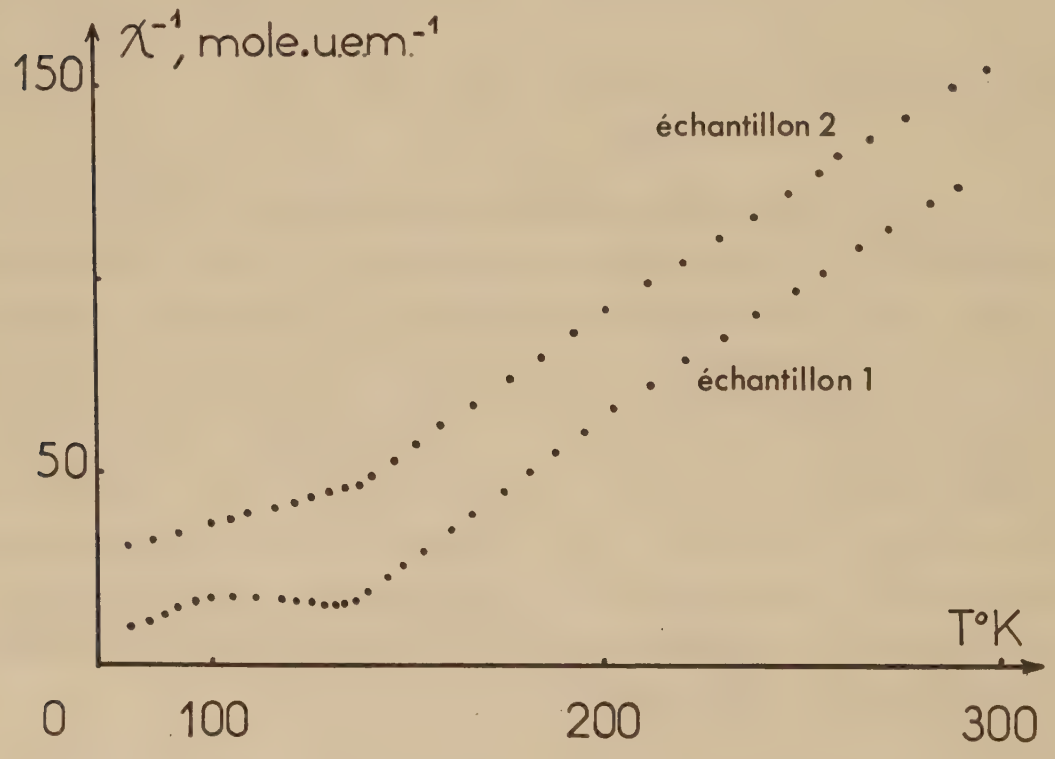


Fig. 55.– Courbe $\chi^{-1} = f(T)$ pour deux échantillons $Fe_{0,50}TiS_2$ plus ou moins ordonnés. (D'après Morris et Wold).

Wold propose une structure magnétique microscopiquement hétérogène comprenant de petits domaines ferromagnétiques et antiferromagnétiques. Aux températures élevées, les domaines ferromagnétiques s'orienteraient statistiquement, menant à une aimantation résultante nulle. Dans $Fe\,Ti_2S_4$, les domaines ferromagnétiques seraient des clusters d'ions Fe^{2+} pouvant se constituer du fait d'un certain désordre cristallographique. Les régions ainsi désordonnées correspondraient à une structure hexagonale, la matrice ordonnée demeurant monoclinique. Ces hypothèses de Wold semblent corroborées par le caractère ferromagnétique plus marqué des échantillons les plus désordonnés (échantillon 2 par exemple). De plus, elles sont également en accord avec le comportement de $Fe_{0,33}TiS_2$, hexagonal, qui présente le même type de loi de variation. Il est très possible que les dérivés du cobalt soient également des antiferromagnétiques à très basse température.

Une interprétation globale des phénomènes demeure délicate au vu de ces seules données. Nous disposons de sous-réseaux métalliques correspondant aux couches métalliques perpendiculaires à l'axe c. Des couplages ferro ou antiferromagnétiques sont possibles aussi bien entre couches qu'au sein d'une couche donnée. Le retournement de certains domaines ferromagnétiques en champ fort peut se produire. Ces matériaux sont actuellement en cours d'étude physique plus poussée au laboratoire de magnétisme du C.N.R.S. à Bellevue (MM. Villers et Marais) : un très net phénomène de traînage magnétique en champ fort (4000 Oe) a déjà été observé (fig. 56).

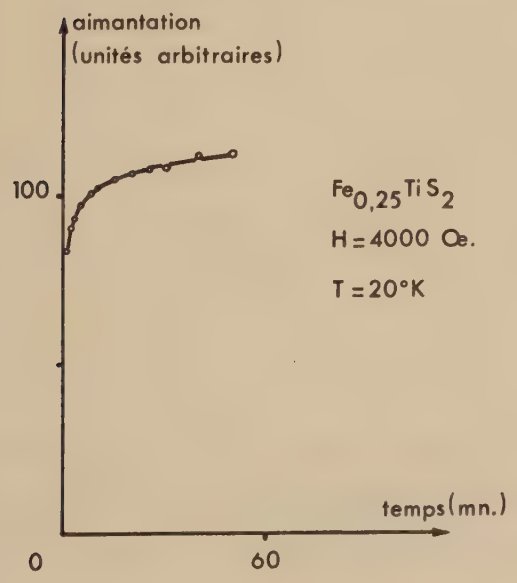


Fig. 56.– Evolution avec le temps de l'aimantation d'un échantillon $Fe_{0,25}TiS_2$, à partir de l'instant d'application du champ magnétique (t = 0).

3°) - Cas du nickel :

Le faisceau des courbes obtenues est donné sur la figure 57. Alors qu'un paramagnétisme peu dépendant de la température est observé pour $Ni_{0,25}TiS_2$ et $Ni_{0,33}TiS_2$ (en continuité d'ailleurs avec la solution solide $Ni_{\varepsilon}TiS_2$), il semble que l'on passe à un état électronique plus localisé pour les phases correspondant à $x = 0,50$ et $x = 0,75$. Les structures de ces phases, connues avec précision, pourraient seules permettre une interprétation. Les phénomènes complexes observés et discutés dans le cas de Ni S et NiS_2 obligent à envisager un grand nombre d'études physiques complémentaires.

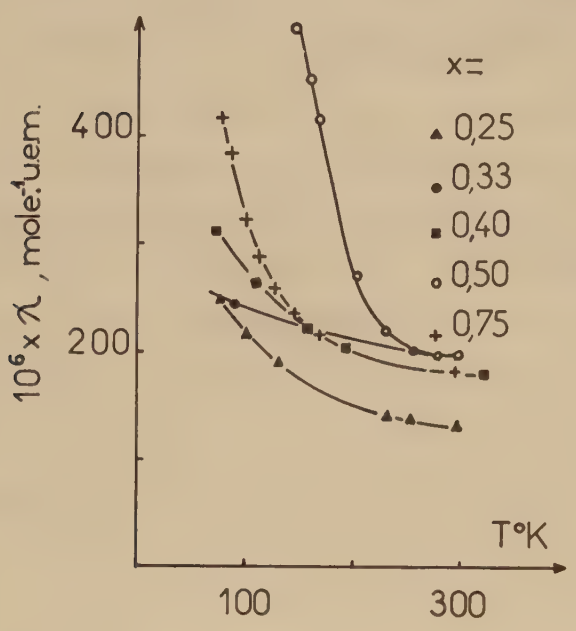


Fig. 57.– Courbe $\chi = f(T)$ relative au système Ni_xTiS_2.

Ceci peut d'ailleurs résumer tout ce chapitre : de nombreux résultats ont été acquis expérimentalement mais leur exploitation ne pourra se faire qu'en collaboration étroite avec des physiciens après multiplication et diversification des études.

Les phases M_xZrS_2 de Trichet et Rouxel (M = Fe, Co, Ni) présentent des propriétés électriques et magnétiques fort différentes de celles de nos composés M_xTiS_2. Le maintien d'un état semi-conducteur implique en premier lieu

la formation de clusters triangulaires de zirconium qui piègent dans des liaisons Zr-Zr les électrons cédés par l'élément M. Il en résulte alors une contraction du paramètre a. Par ailleurs, le moment magnétique correspond à la formation de paires M-M en accord avec les renseignements fournis par la spectroscopie Mössbauer.

IIIIIIIIIIIIII

CONCLUSION

L'action sur le disulfure de titane de solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac liquide mène à des ensembles complexes de composés intercalaires, tandis que l'étude par voie sèche de systèmes mettant en jeu des éléments de transition conduit à de véritables ternaires sulfurés.

Si la première proposition permet de rapprocher le comportement de TiS_2 de celui des autres sulfures lamellaires, tels notamment ZrS_2 et NbS_2, la deuxième partie du travail s'est concrétisée par l'obtention de phases présentant des types structuraux particuliers et des propriétés physiques originales.

Avec les métaux alcalins, les phases non stoechiométriques $A_x TiS_2$, avec $0 < x \leqslant 1$, correspondent à l'occupation par l'élément A de positions entre feuillets $\left[TiS_2\right]$ successifs. La coordinence prise par l'alcalin évolue en premier lieu en fonction de sa taille : les plus petits occupent des sites octaédriques, les plus gros des sites prismatiques. Elle peut être fonction, ensuite, pour un même alcalin, de la valeur de x, c'est-à-dire de la richesse en alcalin d'une phase donnée.

La première remarque se justifie par les types structuraux présentés pour les compositions $A_1 TiS_2$: $LiTiS_2$ est du type Ni As, $NaTiS_2$ du type $NaHF_2$, avec également coordinence octaédrique de l'alcalin, alors que $KTiS_2$, $RbTiS_2$, $CsTiS_2$ correspondent à un environnement prismatique de l'alcalin.

La deuxième remarque peut être illustrée par le système $Na - TiS_2$: une phase I_a $(0,79 \leqslant x \leqslant 1)$ correspond à un alcalin en coordinence octaédrique,

une phase Ib ($0,38 \leqslant x \leqslant 0,72$) correspond à un alcalin en coordinence prismatique.

Des différences très sensibles se manifestent par rapport aux systèmes $A_x ZrS_2$: existence d'une phase $Li TiS_2$ de type Ni As alors que $Li ZrS_2$ est du mode $Na HF_2$ et apparition plus rapide de la coordinence prismatique : $K TiS_2$ est déjà du type "prismatique" alors que $K ZrS_2$ appartient encore au modèle "octaédrique".

La liaison Ti – S, plus forte que la liaison Zr – S, stabilise l'état "prismatique" ; par ailleurs, en raison des répulsions, plus grandes dans un prisme que dans un octaèdre, la charge formelle portée par les anions, plus forte lorsque x croît, favorisera alors le modèle octaédrique.

L'existence dans la plupart des systèmes de phases correspondant à l'occupation de une sur deux, voire une sur quatre, des couches de sites disponibles de la structure d'accueil, rappelle le mécanisme de formation des composés intercalaires du graphite.

Les phases $A_x TiS_2$ sont paramagnétiques de Pauli, ce qui suggère une ionisation générale $A_x^+ (TiS_2)^{x-}$. La délocalisation de l'électron cédé par l'alcalin se produit au niveau des feuillets TiS_2 et non au sein de la couche insérée elle-même.

Les systèmes $M_x TiS_2$ (M = Fe, Co, Ni) mènent à autant de séries de ternaires sulfurés. L'occupation ordonnée par l'élément M de sites octaédriques de la structure d'accueil mène à des compositions de type $M_{0,25} TiS_2$, $M_{0,33} TiS_2$, $M_{0,50} TiS_2$ et $M_{0,75} TiS_2$. Des solutions solides existent pour les faibles teneurs en inséré et au-delà de $M_{0,33} TiS_2$ (de 0,33 à 0,38). Les édifices apparaissent comme des surstructures hexagonales ou comme de faibles distorsions monocliniques de maille orthohexagonales dérivées du modèle Ni As.

Dans toutes ces phases, les mesures magnétiques s'accordent avec un état d'ionisation M^{++} pour les très faibles teneurs en inséré mais obligent

rapidement à prendre en considération un paramagnétisme de Pauli traduisant l'établissement de liaisons directes M – M lorsque x croît.

A basse température, l'ordre cristallographique se double le plus souvent d'un ordre magnétique.

Cependant, la présence de trainage magnétique dans le cas de certaines phases ($Fe_{0,33}TiS_2$, $Fe_{0,38}TiS_2$ et $Fe_{0,50}TiS_2$) oblige à envisager au moins dans ces cas-là une certaine mobilité de l'élément M dans la couche de sites qu'il occupe. Ce fait est parfaitement en accord avec l'imperfection de l'ordre observé lors de l'étude de la structure du composé $Co_{0,25}TiS_2$.

''''''''''''

BIBLIOGRAPHIE

(1) Y. JEANNIN et J. BENARD.– C.R. Acad. Sci., C, 1959, 248, 2875.

(2) W. RUDORFF.– Chimia, 1965, 19, 489.

(3) M. CHEVRETON.– Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr., 1967, XC, 592.

(4) R.H. PLOVNICK, M. VLASSE and A. WOLD.– Inorg. Chem., 1968, 7, 127.

(5) M.P. BERTHIER.– Ann. Chim. Phys., 1832, 50, 372.

(6) D.E. NIXON and G.S. PARRY.– Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D), 1968, sér. 2, vol. 1.

(7) F.S. SALZANO and S. ARONSON.– J. Inorg. Nucl. Chem., 1968, 30, 2317.

(8) D. BILLAUD et A. HEROLD.– C.R. Acad. Sci. C, 1969, 269, 490.

(9) W. RUDORFF, W.R. RUSTON und A. SCHERHAUFER.– Acta Cryst., 1948, 1, 196.

(10) J. LAPLUME.– L'onde électrique, 1955, 335, 113.

(11) L.J. VAN DER PAUW.– Philips Res. Rep., 1958, 13, 1.

(12) J.G. WHITE and H.L. PINCH.– Inorg. Chem., 1970, 9, 11, 2581.

(13) L. TRICHET et J. ROUXEL.– C.R. Acad. Sci. C, 1969, 269, 1040.

(14) A. LE BLANC et J. ROUXEL.– C.R. Acad. Sci. C, 1972, 274, 786.

(15) J. COUSSEAU, L. TRICHET et J. ROUXEL.– Bull. Soc. Chim., 1973, 3, 872.

(16) J.C. PHILLIPS.– Phys. Rev. Lett., 1972, 28, 1196.

(17) C.P. SLICHTER.– Principles of magnetic resonance, Ed. Harper Row.

(18) J. GENDELL, R.M. COTTS and M.J. SIENKO.– J. of Chem. Phys., 1962, 37, 220.

(19) E.F. BERTAUT.– Acta Cryst., 1953, 6, 557.

(20) M. CHEVRETON et S. BRUNIE.– C.R. Acad. Sci. C., 1964, 248, 5847.

(21) G. COLLIN.– Thèse (Paris, 1971).

(22) F. JELLINEK.– Acta Cryst., 1957, 10, 620.

(23) M. CHEVRETON, M. MURAT, C. EYRAUD et E.F. BERTAUT.– J. Phys., 1963, 24, 443.

(24) M. CHEVRETON et B. DUMONT.– C.R. Acad. Sci. C, 1968, 267, 884.

(25) R.M. WHITE and G. LUCOVSKY.– Solid State Comm., 1972, 11, 1369.

(26) A.H. THOMPSON, K.R. PISHARODY and R.F. KOEHLER Jr.– Phys. Rev. 1972, 29, 3, 163.

(27) L.E. CONROY and K.C. PARK.– Inorg. Chem., 1968, 7, 459.

(28) J.A. WILSON and A.D. YOFFE.– Adv. Phys., 1969, 18, 193.

(29) R. HUISMAN, R. DE JONGE, C. HAAS and F. JELLINEK.– J. Solid State Chem., 1971, 3, 56.

(30) W. GEERTSMA and C. HAAS.– IV th Internat. conf. sol. comp. trans. elem., Genève, 1973, p. 134.

(31) L. TRICHET et J. ROUXEL.– A paraître.

(32) J. REVELLI.– Thèse, Stanford.

(33) D. JEROME.– Communication privée.

(34) J.B. GOODENOUGH.– Communication privée.

(35) B.L. MORRIS, V. JOHNSON, R.H. PLOVNICK and A. WOLD.– J. Appl. Phys., 1969, 40, 3, 1299.

ANNEXE

— Tableau I —

TiS_2	a = 3,405 Å c = 5,69 Å	Li_1TiS_2	a = 3,44 Å c = 6,18 Å	
d Å	h k l	$d_{obs.}$ Å	$d_{cal.}$ Å	h k l
5,69	0 0 1	6,25	6,18	0 0 1
2,949	1 0 0	2,971	2,98	1 0 0
2,845	0 0 2			
2,618	1 0 1	2,67	2,68	1 0 1
2,047	1 0 2	2,16	2,14	1 0 2
1,897	0 0 3			
1,702	1 1 0	1,717	1,720	1 1 0
1,631	1 1 1	1,695	1,694	1 0 3
1,595	1 0 3	1,661	1,657	1 1 1
1,427	2 0 1	1,448	1,448	2 0 1
1,309	2 0 2	1,345	1,342	2 0 2
1,267	1 1 3			
1,164	2 0 3	1,203	1,207	2 0 3

— Tableau II —

$LiTiS_2$

$d_{obs.}$	h k l	$I_{obs.}$	$I_{calc.}$
2,668	1 0 1 1 0 -1	130	118 10
2,161	1 0 2 1 0 -2	52	29 63
1,695	1 0 3 1 0 -3	41	32 1
1,661	1 1 1 1 1 -1	22	6 7
1,448	2 0 1 2 0 -1	19	15 2
1,345	2 0 2 2 0 -2	17	12 5
1,203	2 0 3 2 0 -3	15	1 11
1,146	1 0 5 1 0 -5 1 1 4 1 1 -4	23	1 3 3 9
1,106	1 2 1 1 2 -1 1 -3 1 1 -3 -1	26	6 1 1 7
1,055	1 2 2 1 2 -2 1 -3 2 1 -3 -2	15	6 3 3 6
0,9865	1 2 3 1 2 -3 1 3 3 1 -3 -3	16	1 7 7 1

— Tableau III —

Na_1TiS_2 a = 3,469 Å			Phase I_a c = 20,58 Å	
$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	h k l	$I_{obs.}$	$I_{calc.}$
6,86	6,86	0 0 3	44	38
2,951	2,973	1 0 1	5	2
2,860	2,884	0 1 2	1	1
2,590	2,594	1 0 4	100	100
2,427	2,426	0 1 5	2	3
2,102	2,101	1 0 7	12	20
1,957	1,954	0 1 8	25	24
1,738	1,735	1 1 0	21	17
1,714	1,715	0 1 12	1	1
1,678	1,685	1 1 3	2	1
1,584	1,588	0 1 11	8	9
1,448	1,440	0 2 4	16	15
1,416	1,411	2 0 5	1	1
1,302	1,297	2 0 8	4	6
1,216	1,219 1,219	1 1 12 0 2 10	4	3

— Tableau IV —

$Na_{0,55}TiS_2$ a = 3,433 Å			Phase I_b c = 20,94 Å	
$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	h k l	$I_{obs.}$	$I_{calc.}$
6,98	6,98	0 0 3	100	100
2,920	2,952	1 0 1	2	1
2,431	2,429	0 1 5	83	83
2,113	2,112	1 0 7	20	15
1,968	1,967	0 1 8	11	11
1,748	1,745	0 0 12	4	2
1,722	1,722 1,714	1 1 0 1 0 10	51	45
1,673	1,672	1 1 3	10	3
1,490	1,487	0 2 1	2	2
1,410	1,417	1 0 13	2	5
1,407	1,405 1,396	2 0 5 0 0 15	13	12
1,337	1,337 1,334	0 1 14 0 2 7	4	4
1,301	1,296	2 0 8	2	2
1,230	1,226	1 1 12	6	4
1,217	1,215	0 2 10	9	9

— Tableau V —

$Na_{0,33}TiS_2$		a = 3,406 Å c = 38,2 Å	
$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	h k l	I
6,44	6,37	0 0 6	109
2,912	2,915	0 1 2	38
2,748	2,751	0 1 5	69
2,489	2,500	0 1 8	114
2,260	2,248	0 1 11	13
2,081	2,081	1 0 13	50
1,996	2,003	0 1 14	42
1,702	1,703	1 1 0	110
1,651	1,645	1 1 6	40
1,451	1,457 1,448	0 2 4 2 0 5	18
1,408	1,415 1,409	1 1 15 2 0 8	40
1,320	1,328 1,315	1 1 18 0 1 26	19
1,300	1,297	2 0 14	16
1,236	1,233	2 0 17	17
1,188	1,189	0 2 19	16
1,107	1,107 1,103	2 1 4 2 0 23	20
1,086	1,086	1 2 8	48
1,064	1,062 1,061 1,050	1 2 11 0 2 25 1 0 34	16

— Tableau VI —

$K\ TiS_2$			$a = 3,48$ Å $c = 22,83$ Å	
$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	h k l	$I_{obs.}$	$I_{calc.}$
7,63	7,61	0 0 3	68	38
3,83	3,81	0 0 6	8	13
2,920	2,920	0 1 2	27	18
2,669	2,670	1 0 4	6	8
2,521	2,519	0 1 5	100	100
2,220	2,216	1 0 7	18	14
2,076	2,074	0 1 8	17	14
1,902	1,902	0 0 12	4	2
1,821	1,822	1 0 10	21	16
1,745	1,744	1 1 0	27	18
1,704	1,700	1 1 3	8	2
1,522	1,522 1,518	0 0 15 1 0 13	9	9
1,498	1,497	2 0 2	3	2
1,436	1,437 1,435 1,434	1 1 9 0 1 14 2 0 5	15	14
1,337	1,335	2 0 8	6	3
1,288	1,290 1,286	1 0 16 1 1 12	6	2
1,260	1,260	0 2 10	6	4

— Tableau VII —

$K_{0,15}TiS_2$	a = 3,41 Å c = 41,1 Å		
$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	h k l	$I_{obs.}$
6,82	6,81	0 0 6	F
4,54	4,54	0 0 9	tf
2,928	2,923	0 1 2	f
2,782	2,777	0 1 5	f
2,716	2,724	0 0 15	tf
2,623	2,635	1 0 7	f
2,556	2,556	0 1 8	tF
2,316	2,312	0 1 11	tf
2,263	2,270	0 0 18	tf
2,147	2,152	1 0 13	f
2,074	2,076	0 1 14	f
1,932	1,932	1 0 16	tf
1,705	1,705 1,703	1 1 0 0 0 24	mF
1,654	1,654	1 1 6	f
1,566	1,572	1 0 22	f
1,516	1,524 1,522	1 1 12 0 1 23	tf
1,498	1,513	0 0 27	tf
1,474	1,473	2 0 2	tf
1,453	1,453	2 0 5	tf
1,420	1,418	2 0 8	f
1,358	1,364 1,362	1 1 18 0 0 30	tf
1,332	1,336	0 2 13	tf
1,318	1,318	2 0 14	tf

— Tableau VIII —

$K_{0,08}TiS_2$		a = 3,40 Å c = 75,5 Å	
$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	h k l	I
8,38	8,38	0 0 9	f
2,919	2,919	1 0 4	tf
2,886	2,899	0 1 5	tf
2,572	2,590	0 1 14	tf
1,706	1,706	1 1 0	m
1,679	1,690 1,678	1 1 6 1 0 37	tf
1,634	1,647 1,646	0 1 38 1 1 12	f
1,400	1,402 1,397	2 0 17 0 0 54	tf
1,379	1,376	2 0 20	tf

— Tableau IX —

Rb_1TiS_2			a = 3,427 Å c = 24,3 Å	
$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	h k l	$I_{obs.}$	$I_{calc.}$
7,96	8,10	0 0 3	166	155
4,05	4,05	0 0 6	30	41
2,873	2,883	0 1 2	40	18
2,712	2,700	0 0 9	21	17
2,529	2,533	0 1 5	164	201
2,256	2,256	1 0 7	23	14
2,124	2,123	0 1 8	33	32
2,016	2,025	0 0 12	13	8
1,884	1,880	1 0 10	35	54
1,768	1,772	0 1 11	12	12
1,711	1,713	1 1 0	64	63
1,675	1,676	1 1 3	23	14
1,627	1,620	0 0 15	10	6
1,585	1,582 1,578	1 0 13 1 1 6	31	32
1,471	1,473	2 0 2	15	12
1,448	1,447 1,442	1 1 9 0 2 4	16	18
1,420	1,419	2 0 5	27	29
1,360	1,364	0 2 7	15	3
1,335	1,333	2 0 8	13	14
1,309	1,308	1 1 12	9	10
1,270	1,266	0 2 10	11	8
1,181	1,177	1 1 15	13	12

— Tableau X —

$Rb_{0,26}TiS_2$		a = 3,404 Å c = 41,3 Å	
$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	h k l	I
6,90	6,88	0 0 6	f
4,68	4,59	0 0 9	ttf
2,938	2,941	1 0 1	ttf
2,761	2,753	0 0 15	ttf
2,638	2,638	1 0 7	F
2,159	2,161	1 0 13	ttf
2,090	2,086	0 1 14	tf
1,959	1,967 1,942	0 0 21 1 0 16	ttf
1,702	1,702 1,691	1 1 0 0 1 20	m
1,650	1,653	1 1 6	tf
1,591	1,596 1,584	1 1 9 1 0 22	ttf
1,545	1,534	0 1 23	ttf
1,430	1,441 1,430	1 0 25 0 2 7	f
1,388	1,388	0 2 10	ttf
1,320	1,319 1,319	1 0 28 2 0 14	ttf
1,286	1,287	1 1 21	ttf
1,144	1,147 1,139 1,138	0 0 36 2 0 23 1 1 27	ttf

— Tableau XI —

$Rb_{0,05}TiS_2$		a = 3,40 Å c = 75,4 Å	
$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	h k l	I
6,27	6,28	0 0 12	f
2,885	2,890	1 0 5	tf
2,571	2,584	0 1 14	tf
1,700	1,700	1 1 0	f - m
1,663	1,666	1 1 9	tf
1,533	1,536	1 1 21	tf
1,452	1,454 1,452	2 0 8 1 1 27	tf
1,345	1,343	2 0 23	tf

— Tableau XII —

$CsTiS_2$		a = 3,50 Å c = 24,6 Å	
$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	h k l	I
8,27	8,17	0 0 3	tf
4,092	4,083	0 0 6	tf
2,940	2,942	0 1 2	tf
2,720	2,722 2,717	0 0 9 1 0 4	tf
2,576	2,578	0 1 5	F
2,301	2,291	1 0 7	f
2,149	2,154	0 1 8	tf
2,029	2,042	0 0 12	tf
1,912	1,905	1 0 10	tf
1,800	1,795	0 1 11	tf
1,756	1,750	1 1 0	m
1,708	1,711	1 1 3	tf
1,633	1,633	0 0 15	tf
1,605	1,608 1,600	1 1 6 1 0 13	tf
1,512	1,516 1,504	0 1 14 2 0 2	tf
1,470	1,472 1,471	1 1 9 0 2 4	tf
1,450	1,448	2 0 5	f
1,361	1,367 1,361 1,358	1 0 16 0 0 18 2 0 8	tf
1,295	1,302 1,289	0 1 17 0 2 10	tf

— Tableau XIII —

$Cs_{0,09}TiS_2$		a = 3,41 Å c = 43,3 Å	
$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	h k l	I
7,28	7,22	0 0 6	tf
4,87	4,81	0 0 9	tf
2,924	2,926	0 1 2	tf
2,842	2,849	1 0 4	f
2,665	2,666	1 0 7	F
2,560	2,593	0 1 8	tf
2,412	2,406	0 0 18	tf
2,126	2,136	0 1 14	m
1,931	1,929	0 1 17	tf
1,704	1,705	1 1 0	F
1,662	1,659	1 1 6	tf
1,604	1,607 1,604	1 1 9 0 0 27	tf
1,464	1,468 1,463	1 1 15 0 2 4	tf
1,436	1,443 1,436	0 0 30 0 2 7	f
1,422	1,425	2 0 8	f
1,331	1,333 1,332	0 1 29 2 0 14	tf
1,293	1,296	0 2 16	tf
1,100	1,105 1,102 1,099	2 0 26 1 1 30 2 1 7	f

— Tableau XIV —

$Cs_{0,04}TiS_2$		a = 3,40 Å c = 76,4 Å	
$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	h k l	I
6,36	6,37	0 0 12	tf
5,10	5,09	0 0 15	tf
2,846	2,846 2,829	1 0 7 0 0 27	f
1,702	1,702 1,698	1 1 0 0 0 45	m
1,600	1,600 1,591	1 0 40 0 0 48	tf
1,463	1,461 1,459	0 2 7 1 1 27	tf
1,424	1,423 1,430 1,415	0 1 47 0 2 13 0 0 54	f
1,313	1,318 1,315	2 0 26 1 0 51	tf

– Tableau XV –

Composé	Température	$\chi_{molaire} \times 10^6$ (c.g.s)
$LiTiS_2$	22 °C	130
$NaTiS_2$	24 °C	270
$KTiS_2$	24 °C	420
$K_{0,56}TiS_2$	24 °C	265

— Tableau XVI —

$(KOH)_{0,88}(H_2O)_{0,54}TiS_2$		a = 3,42 Å c = 25,8 Å	
$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	h k l	I
8,56	8,48	0 0 3	F
4,24	4,24	0 0 6	tf
2,900	2,900	0 1 2	f
2,816	2,826	0 0 9	tf
2,700	2,699	1 0 4	tf
2,572	2,571	0 1 5	F
2,305	2,304	1 0 7	tf
2,174	2,174	0 1 8	f
1,928	1,934	1 0 10	f
1,720	1,720	1 1 0	m
1,688	1,686	1 1 3	f
1,634	1,635	1 0 13	f
1,581	1,593	1 1 6	tf
1,481	1,479	2 0 2	tf
1,433	1,430	2 0 5	tf
1,350	1,349	2 0 8	tf
1,284	1,285	0 2 10	tf

— Tableau XVII —

$Ni_{0,08}TiS_2$		a = 3,40 Å c = 5,68 Å		
$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	h k l	I	
			obs.	calc.
5,68	5,68	0 0 1	108	77
2,948	2,943	1 0 0	8	7
2,843	2,840	0 0 2	3	2
2,616	2,613	1 0 1	185	187
2,044	2,044	1 0 2	133	124
1,890	1,893	0 0 3	6	3
1,699	1,699	1 1 0	59	63
1,628	1,628	1 1 1	13	16
1,589	1,592	1 0 3	41	38
1,424	1,425	2 0 1	23	25
1,416	1,420	0 0 4	12	11
1,306	1,307	2 0 2	23	27

— Tableau XVIII —

$Fe_{0,25}TiS_2$

a = 11,82 Å	b = 6,829 Å	c = 11,40 Å
	β = 90,35 °	

$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	h k l	I
5,83 *	5,91 5,91	2 0 0 1 1 0	f
5,65	5,70	0 0 2	F
5,24 *	5,24 5,23	1 1 1 2 0 1	f
4,11 *	4,12 4,11	2 0 $\bar{2}$ 1 1 $\bar{2}$	ttf
3,43 *	3,41 3,41	0 2 0 3 1 0	ttf
3,20 *	3,20 3,19	1 1 $\bar{3}$ 1 1 3	ttf
2,956	2,956 2,954	2 2 0 4 0 0	f
2,854	2,855 2,850	4 0 1 0 0 4	ttf
2,621	2,630 2,628 2,621 2,616	4 0 $\bar{2}$ 2 2 $\bar{2}$ 2 2 2 4 0 2	F
2,191 *	2,190	4 2 1	ttf
2,053 *	2,058 2,055	4 0 $\bar{4}$ 2 2 $\bar{4}$	m
2,044	2,049 2,045	2 2 4 4 0 4	m
1,901	1,900	0 0 6	f
1,852 *	1,858	6 0 2	f
1,707	1,707 1,706	0 4 0 6 2 0	m
1,637	1,637 1,636	6 2 $\bar{2}$ 0 4 2	ttf
1,603	1,603	4 0 $\bar{6}$	f
1,597	1,596 1,595	2 2 6 1 3 5	ttf

Les raies caractéristiques de la surstructure sont notées * .

— Tableau XIX —

$Co_{0,25}TiS_2$

a = 11,77 Å	b = 6,809 Å	c = 11,23 Å
	β = 90,30°	

$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	h k l	I
5,84*	5,89 5,89	2 0 0 1 1 0	tf
5,62	5,62	0 0 2	F
5,21*	5,21 5,20	1 1 1 2 0 1	f
4,08*	4,07 4,07	2 0 $\bar{2}$ 1 1 $\bar{2}$	ttf
3,42*	3,40 3,40	0 2 0 3 1 0	ttf
3,245*	3,250	3 1 1	ttf
3,161*	3,164 3,157	1 1 $\bar{3}$ 1 1 3	tf
2,943	2,943	4 0 0	f
2,806	2,809	0 0 4	f
2,606	2,613 2,611 2,607 2,602	4 0 $\bar{2}$ 2 2 $\bar{2}$ 2 2 2 4 0 2	F
2,523*	2,523 2,519	3 1 $\bar{3}$ 0 2 3	ttf
2,032	2,037 2,036 2,030 2,027	4 0 $\bar{4}$ 2 2 $\bar{4}$ 2 2 4 4 0 4	F
1,873	1,872	0 0 6	f^+
1,700	1,702 1,700	0 4 0 6 2 0	f^+
1,582	1,583 1,582 1,582	1 3 $\bar{5}$ 2 2 $\bar{6}$ 1 3 5	f^+
1,580*	1,578	4 2 5	ttf
1,577	1,577 1,576	5 1 5 4 0 6	f
1,550*	1,551 1,550 1,550 1,550	6 2 $\bar{3}$ 2 0 $\bar{7}$ 0 4 3 1 1 $\bar{7}$	ttf

Les raies caractéristiques de la surstructure sont notées *.

— Tableau XX —

$Ni_{0,25}TiS_2$

a = 11,75 Å		c = 11,28 Å	
c = 6,79 Å		β = 90,30°	
$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	h k l	I
5,83*	5,88 5,88	1 1 0 2 0 0	ttf
5,61	5,64	0 0 2	m
5,19*	5,21 5,20	1 1 1 2 0 1	ttf
3,243*	3,245	3 1 1	ttf
3,169*	3,171 3,163	1 1 $\bar{3}$ 1 1 3	ttf
2,936	2,939 2,937	2 2 0 4 0 0	tf
2,605*	2,611 2,609 2,604	4 0 $\bar{2}$ 2 2 $\bar{2}$ 2 2 2	F
2,601	2,600	4 0 2	F
2,039*	2,039 2,037	4 0 $\bar{4}$ 2 2 $\bar{4}$	m
2,032	2,032 2,029	2 2 4 4 0 4	m
1,877*	1,879	0 2 5	ttf
1,698	1,698 1,696	0 4 0 6 2 0	f+
1,587	1,587 1,586 1,586	4 0 $\bar{6}$ 5 1 $\bar{5}$ 4 2 $\bar{5}$	ttf

Les raies caractéristiques de la surstructure sont notées* .

— Tableau XXI —

$Co_{0,25}TiS_2$ (sous-structure)

h	k	l	$F_{obs.}$	$F_{calc.}$	h	k	l	$F_{obs.}$	$F_{calc.}$
22	10	0	8.36	9.68	18	10	2	17.58	16.96
20	8	0	14.83	12.37	-18	10	2	16.62	16.80
16	12	0	11.31	11.10	12	12	2	18.79	18.37
10	14	0	11.18	11.16	-12	12	2	18.67	18.28
14	10	0	15.42	14.07	20	4	2	63.54	62.48
18	6	0	88.08	85.64	-20	4	2	16.81	15.10
12	8	0	108.21	105.64	26	6	2	27.07	33.81
8	12	0	15.72	14.18	-26	6	2	6.64	5.43
4	16	0	9.91	9.83	18	2	2	28.77	25.61
2	14	0	13.73	12.66	-18	2	2	28.08	25.28
6	10	0	108.58	106.20	10	10	2	18.63	17.90
10	6	0	24.54	22.28	-10	10	2	71.28	69.69
8	4	0	39.79	36.02	0	16	2	12.03	14.05
4	8	0	24.98	22.34	4	12	2	15.86	15.27
0	12	0	88.97	87.01	-4	12	2	64.03	63.81
4	12	0	16.16	15.06	12	4	2	39.54	32.88
6	14	0	60.49	59.92	-12	4	2	38.84	32.64
2	10	0	19.99	18.11	22	2	2	14.17	13.06
2	6	0	40.53	36.19	-22	2	2	59.40	56.64
6	2	0	193.94	250.20	20	8	2	48.50	47.78
0	4	0	217.92	250.73	-20	8	2	10.81	9.51
4	4	0	56.44	54.53	12	0	2	45.32	36.99
8	8	0	22.29	19.66	-12	0	2	43.16	36.72
12	12	0	65.78	65.18	8	4	2	139.32	133.46
14	14	0	9.06	9.74	-8	4	2	42.22	41.44
0	16	0	42.80	46.50	0	12	2	25.47	22.76
6	6	0	168.28	170.82	4	16	2	6.29	5.52
2	2	0	77.61	74.90	-4	16	2	28.66	35.03
4	0	0	70.10	74.92	0	8	2	41.64	33.19
0	8	0	153.86	149.36	4	4	2	44.75	42.40
12	4	0	144.91	148.28	-4	4	2	164.04	157.38
16	8	0	16.68	14.94	14	2	2	106.47	103.71
18	10	0	61.63	59.09	-14	2	2	33.30	33.14
14	6	0	19.81	17.88	16	12	2	7.79	7.22
10	2	0	38.67	36.05	-16	12	2	36.33	40.59
8	0	0	53.23	54.27	6	6	2	47.81	37.29
12	0	0	160.27	169.87	-6	6	2	47.52	37.18
14	2	0	24.47	22.03	0	4	2	76.67	57.84
10	10	0	17.74	15.90	4	8	2	34.56	33.34
24	8	0	39.35	45.24	-4	8	2	110.36	104.73
22	6	0	14.54	12.47	14	14	2	27.02	34.73
18	2	0	108.18	104.71	-14	14	2	5.92	5.49
16	4	0	19.82	17.98	6	2	2	71.08	57.67
16	0	0	21.92	19.60	-6	2	2	70.29	57.55
20	0	0	17.34	15.54	8	0	2	153.60	156.94
22	2	0	15.75	14.02	-8	0	2	42.31	42.32
26	6	0	8.36	9.46	8	8	2	98.44	93.96
24	4	0	62.46	58.38	-8	8	2	29.76	28.71
20	4	0	17.11	14.69	10	14	2	8.31	7.21
26	2	0	10.31	10.76	-10	14	2	36.12	40.96
28	0	0	8.51	9.60	2	6	2	146.81	133.93
24	0	0	68.14	63.84	-2	6	2	42.98	41.50
22	10	2	6.38	5.56	2	2	2	209.95	218.69
-22	10	2	30.65	34.10	-2	2	2	65.15	57.62
26	2	2	34.12	39.72	14	10	2	57.78	57.70

— Tableau XXI (suite) —

$Co_{0,25}$ Ti S_2 (sous-structure)

h	k	l	$F_{obs.}$	$F_{calc.}$	h	k	l	$F_{obs.}$	$F_{calc.}$
-14	10	2	14.29	12.97	-10	10	4	63.69	61.83
14	6	2	85.74	84.25	4	12	4	62.83	61.33
-14	6	2	25.15	24.48	-4	12	4	57.88	56.62
8	12	2	58.30	58.12	12	4	4	18.74	18.05
-8	12	2	14.80	13.01	-12	4	4	18.76	17.80
2	10	2	88.23	85.16	20	4	4	58.09	55.81
-2	10	2	25.76	24.62	-20	4	4	63.32	60.14
2	14	2	47.41	48.83	20	8	4	45.29	42.76
-2	14	2	10.40	9.60	-20	8	4	46.89	45.94
12	8	2	29.29	25.90	12	0	4	19.68	18.54
-12	8	2	28.89	25.74	-12	0	4	18.74	18.22
16	0	2	29.09	28.74	8	4	4	128.36	124.36
-16	0	2	96.21	92.75	-8	4	4	134.53	134.55
18	6	2	24.88	22.32	0	12	4	7.46	8.13
-18	6	2	23.72	22.06	4	16	4	29.19	33.61
22	6	2	11.32	9.64	-4	16	4	27.88	31.20
-22	6	2	48.08	47.45	2	6	4	133.76	124.67
16	8	2	15.96	15.27	-2	6	4	140.96	134.99
-16	8	2	63.94	62.88	10	2	4	132.92	134.37
6	10	2	29.92	26.08	-10	2	4	124.19	123.85
-6	10	2	29.87	26.02	14	14	4	26.89	31.02
10	6	2	34.06	33.33	-14	14	4	29.84	33.28
-10	6	2	108.76	104.16	6	6	4	19.70	18.54
6	14	2	17.43	17.25	-6	6	4	20.74	18.38
-6	14	2	17.46	17.22	0	4	4	12.76	5.03
20	0	2	70.93	68.60	4	8	4	108.86	102.30
-20	0	2	19.00	17.70	-4	8	4	98.66	94.08
24	4	2	17.38	16.72	16	8	4	62.65	60.68
-24	4	2	16.66	16.42	-16	8	4	57.10	55.82
24	8	2	11.15	13.60	6	2	4	11.97	5.17
-24	8	2	12.49	13.39	-6	2	4	11.76	4.92
4	0	2	60.73	57.49	2	2	4	203.84	200.66
-4	0	2	191.36	218.60	-2	2	4	207.26	215.26
16	4	2	24.98	24.60	6	10	4	11.30	11.81
-16	4	2	86.58	83.81	-6	10	4	12.11	11.73
10	2	2	40.84	41.57	12	8	4	11.49	11.78
-10	2	2	135.59	133.02	-12	8	4	11.98	11.62
28	0	2	6.88	5.59	4	4	4	171.88	162.98
-28	0	2	30.67	33.55	-4	4	4	157.60	151.20
24	0	2	19.06	17.91	10	6	4	106.46	101.91
-24	0	2	19.21	17.58	-10	6	4	97.86	93.58
22	10	4	29.05	32.92	14	2	4	95.12	93.49
-22	10	4	28.64	30.39	-14	2	4	103.69	101.31
26	2	4	32.46	35.74	8	0	4	148.12	150.91
-26	2	4	39.04	38.30	-8	0	4	158.65	162.58
-18	10	4	6.64	3.59	2	10	4	79.52	75.71
16	12	4	35.29	39.13	-2	10	4	84.92	82.13
-16	12	4	34.51	36.16	2	14	4	43.84	43.44
14	10	4	53.84	51.40	-2	14	4	47.54	46.85
-14	10	4	56.08	55.39	8	8	4	89.08	83.92
22	2	4	57.50	54.75	-8	8	4	95.02	91.00
-22	2	4	53.38	50.31	16	4	4	83.35	81.23
18	2	4	12.34	11.71	-16	4	4	77.36	74.50
-18	2	4	11.67	11.48	-24	8	4	4.34	2.02
10	10	4	69.19	67.15	14	6	4	77.86	75.14

— Tableau XXI (suite) —

$Co_{0,25}\,Ti\,S_2$ (sous-structure)

h	k	l	$F_{obs.}$	$F_{calc.}$	h	k	l	$F_{obs.}$	$F_{calc.}$
-14	6	4	82.73	81.32	4	4	6	148.06	132.22
10	14	4	36.43	39.41	-4	4	6	50.17	47.78
-10	14	4	34.02	36.48	14	2	6	33.95	33.90
16	0	4	92.19	90.28	-14	2	6	94.43	90.50
-16	0	4	86.77	82.75	16	12	6	31.65	36.72
8	12	4	53.42	51.68	-16	12	6	8.87	7.87
-8	12	4	56.79	55.76	6	6	6	51.85	44.46
18	6	4	7.50	8.08	-6	6	6	51.46	44.38
-18	6	4	8.21	7.89	0	4	6	75.64	60.47
26	6	4	27.61	30.42	4	8	6	98.75	92.05
-26	6	4	31.98	32.57	-4	8	6	35.68	33.93
22	6	4	47.78	45.86	14	14	6	7.50	6.25
-22	6	4	45.00	42.22	-14	14	6	24.67	31.19
20	0	4	62.58	61.26	6	2	6	71.97	60.31
-20	0	4	68.71	66.09	-6	2	6	70.27	60.26
-24	0	4	5.61	4.28	2	2	6	55.32	49.06
0	8	4	19.52	18.05	-2	2	6	176.09	158.50
0	0	4	22.48	8.39	6	14	6	17.99	19.96
4	0	4	190.67	214.92	-6	14	6	18.41	19.91
-4	0	4	185.45	200.57	8	12	6	15.51	13.73
28	0	4	28.37	32.44	-8	12	6	50.29	51.73
-28	0	4	30.07	29.88	2	6	6	45.52	44.13
22	10	6	24.93	31.02	-2	6	6	126.32	115.23
-22	10	6	7.88	6.17	6	10	6	32.47	31.35
26	2	6	9.37	7.91	-6	10	6	32.53	31.28
-26	2	6	34.57	35.35	14	10	6	14.69	13.72
18	10	6	18.63	19.62	-14	10	6	50.65	51.22
-18	10	6	18.53	19.54	16	0	6	85.14	82.24
12	12	6	20.69	21.36	-16	0	6	29.70	29.07
-12	12	6	20.60	21.27	8	0	6	47.43	47.89
20	4	6	16.81	15.85	-8	0	6	135.71	131.36
-20	4	6	56.71	55.20	10	2	6	119.34	114.93
26	6	6	6.61	6.23	-10	2	6	43.08	44.00
-26	6	6	27.40	30.20	8	8	6	30.25	29.26
18	2	6	32.01	30.77	-8	8	6	85.64	82.57
-18	2	6	31.49	30.67	2	14	6	11.85	10.33
10	10	6	61.93	62.18	-2	14	6	41.76	43.74
-10	10	6	19.03	18.42	2	10	6	26.18	25.11
0	16	6	12.46	16.07	-2	10	6	78.17	75.27
4	12	6	56.23	56.93	16	4	6	75.95	74.55
-4	12	6	17.32	15.88	-16	4	6	25.80	24.95
12	4	6	43.50	39.90	24	8	6	12.04	15.53
-12	4	6	42.80	39.77	-24	8	6	12.88	15.51
22	2	6	51.06	50.94	0	0	6	96.71	79.22
-22	2	6	14.90	13.60	16	8	6	56.14	56.34
20	8	6	11.80	10.32	-16	8	6	16.62	15.80
-20	8	6	41.58	42.48	12	8	6	31.93	31.15
12	0	6	47.74	44.13	-12	8	6	32.05	31.03
-12	0	6	48.61	44.01	18	6	6	26.53	26.41
8	4	6	44.84	44.14	-18	6	6	26.84	26.33
-8	4	6	121.20	114.57	10	6	6	95.06	91.74
0	12	6	26.72	26.93	-10	6	6	34.39	33.86
4	16	6	25.16	31.68	20	0	6	19.15	18.42
-4	16	6	6.61	6.21	-20	0	6	61.36	60.47
0	8	6	45.29	40.25	24	4	6	18.75	19.28

– Tableau XXI (suite) –

$Co_{0,25}$ Ti S_2 (sous-structure)

h	k	l	$F_{obs.}$	$F_{calc.}$	h	k	l	$F_{obs.}$	$F_{calc.}$
-24	4	6	18.83	19.26	4	4	8	25.28	21.60
24	0	6	20.47	20.75	-4	4	8	45.32	41.93
-24	0	6	20.92	20.73	8	8	8	26.26	24.15
4	0	6	165.77	158.54	-8	8	8	12.65	11.64
-4	0	6	50.56	49.02	10	14	8	7.36	7.77
14	6	6	25.83	25.07	-10	14	8	11.84	12.86
-14	6	6	75.59	74.10	4	8	8	13.97	12.32
10	14	6	31.58	36.99	-4	8	8	28.10	26.45
-10	14	6	9.10	7.89	12	8	8	92.15	90.64
22	6	6	41.90	42.85	-12	8	8	89.80	90.03
-22	6	6	12.36	10.24	16	8	8	11.50	9.91
28	0	6	24.54	30.57	-16	8	8	19.25	18.10
-28	0	6	6.92	6.18	8	0	8	44.71	41.61
26	2	8	11.91	12.46	-8	0	8	22.71	21.65
-26	2	8	7.66	7.50	6	6	8	144.84	139.79
18	10	8	48.06	51.92	-6	6	8	142.03	139.37
-18	10	8	49.12	51.38	12	12	8	56.46	56.99
14	10	8	18.46	16.85	-12	12	8	55.92	56.60
-14	10	8	10.23	9.52	2	10	8	24.44	22.45
22	2	8	10.13	9.40	-2	10	8	12.76	11.22
-22	2	8	18.66	16.80	14	6	8	23.77	22.22
24	0	8	56.42	56.01	-14	6	8	12.13	11.08
-24	0	8	58.76	55.23	18	6	8	75.18	74.23
18	2	8	90.82	89.99	-18	6	8	75.63	73.47
-18	2	8	90.94	89.09	12	0	8	140.45	139.24
10	10	8	10.86	10.38	-12	0	8	137.85	138.40
-10	10	8	19.96	19.47	14	2	8	27.67	26.13
4	12	8	11.18	10.03	-14	2	8	13.54	12.20
-4	12	8	19.51	18.22	0	8	8	128.33	124.48
12	4	8	124.30	123.98	2	14	8	15.19	14.83
-12	4	8	122.60	123.20	-2	14	8	10.17	8.74
20	4	8	19.28	17.85	20	8	8	15.71	14.53
-20	4	8	11.71	9.79	-20	8	8	9.09	8.54
16	4	8	12.29	11.05	20	0	8	20.21	19.10
-16	4	8	23.29	22.33	-20	0	8	11.33	10.17
8	4	8	37.90	33.81	24	4	8	47.41	51.39
-8	4	8	17.77	16.10	-24	4	8	51.09	50.67
0	12	8	76.44	75.04	16	0	8	12.36	11.50
6	14	8	47.69	52.47	-16	0	8	26.00	24.12
-6	14	8	48.20	52.29	6	2	8	187.09	184.19
2	6	8	38.02	33.97	-6	2	8	178.20	183.79
-2	6	8	19.40	16.14	0	0	8	222.05	221.88
10	2	8	17.96	15.96	4	0	8	34.03	33.59
-10	2	8	36.01	33.98	-4	0	8	56.40	56.77
16	12	8	7.70	7.71	22	6	8	9.12	8.53
-16	12	8	12.24	12.81	-22	6	8	15.54	14.64
10	6	8	13.83	12.25	26	2	10	29.57	34.55
-10	6	8	27.43	26.40	-26	2	10	5.76	3.47
2	2	8	63.03	56.63	18	10	10	9.79	11.60
-2	2	8	35.82	33.76	-18	10	10	9.36	11.34
6	10	8	91.69	90.97	14	10	10	46.63	49.12
-6	10	8	92.03	90.67	-14	10	10	7.24	6.68
8	12	8	18.04	16.96	22	2	10	7.55	6.91
-8	12	8	10.94	9.60	-22	2	10	47.05	47.60
0	4	8	187.83	184.34	24	0	10	9.80	12.17

— Tableau XXI (suite) —

$Co_{0,25}$ Ti S_2 (sous-structure)

h	k	l	$F_{obs.}$	$F_{calc.}$	h	k	l	$F_{obs.}$	$F_{calc.}$
-24	0	10	9.47	11.72	14	6	10	69.66	70.54
18	2	10	15.38	16.65	-14	6	10	14.51	13.33
-18	2	10	16.05	16.15	22	6	10	5.46	5.02
10	10	10	11.23	9.59	-22	6	10	36.30	40.21
-10	10	10	56.85	58.33	12	8	10	16.23	16.84
4	12	10	9.30	8.05	-12	8	10	16.08	16.54
-4	12	10	52.22	53.74	16	8	10	9.01	8.12
12	4	10	20.12	19.86	-16	8	10	51.67	52.74
-12	4	10	19.93	19.44	2	10	10	71.27	70.95
20	4	10	52.23	53.13	-2	10	10	14.28	13.47
-20	4	10	8.02	7.85	0	12	10	13.54	15.08
16	4	10	14.58	13.58	20	0	10	58.04	58.09
-16	4	10	68.14	69.39	-20	0	10	10.82	9.33
6	6	10	23.47	21.21	24	4	10	9.42	11.43
-6	6	10	22.92	21.00	-24	4	10	9.56	11.02
2	14	10	34.86	41.71	20	8	10	36.09	41.11
-2	14	10	5.39	4.88	-20	8	10	5.87	4.77
0	8	10	20.81	19.96	4	0	10	32.66	33.33
4	4	10	31.18	30.26	-4	0	10	134.64	134.05
-4	4	10	125.93	118.18	18	6	10	13.89	14.84
14	2	10	85.39	85.61	-18	6	10	13.30	14.44
-14	2	10	18.97	18.84	16	0	10	16.61	16.14
16	12	10	5.26	3.69	-16	0	10	76.05	76.35
-16	12	10	29.41	34.74	22	6	12	33.33	38.24
8	4	10	108.83	105.81	-22	6	12	27.90	30.06
-8	4	10	26.46	26.20	-14	10	12	45.02	45.26
0	4	10	30.50	25.40	20	4	12	39.64	39.41
4	8	10	20.21	19.09	-20	4	12	48.98	48.83
-4	8	10	88.39	85.83	18	2	12	6.32	5.81
8	12	10	47.41	49.36	-14	6	12	63.74	64.77
-8	12	10	9.00	6.73	10	10	12	54.38	54.60
6	2	10	29.16	25.41	-10	10	12	42.44	43.04
-6	2	10	28.88	25.17	4	12	12	49.47	50.07
8	0	10	120.69	118.44	-4	12	12	38.94	39.78
-8	0	10	29.30	30.05	12	4	12	11.33	10.54
8	8	10	79.25	78.01	-12	4	12	10.59	10.07
-8	8	10	16.85	15.96	-22	2	12	36.65	35.38
6	14	10	8.92	11.79	-12	0	12	12.76	12.03
-6	14	10	10.06	11.72	10	2	12	96.14	97.95
2	6	10	113.19	105.91	-10	2	12	75.10	75.90
-2	6	10	27.44	26.31	2	10	12	51.43	51.91
0	0	10	37.85	30.25	-2	10	12	65.49	65.60
10	6	10	19.77	19.12	0	8	12	10.65	10.39
-10	6	10	86.57	85.19	4	4	12	113.46	110.07
10	14	10	5.20	3.66	-4	4	12	87.99	85.68
-10	14	10	28.69	35.13	-14	2	12	77.48	78.59
10	2	10	25.94	26.42	-16	8	12	38.02	39.07
-10	2	10	104.34	104.76	-10	6	12	61.73	61.93
2	2	10	147.94	134.47	6	2	12	17.09	16.11
-2	2	10	34.66	33.21	-6	2	12	16.63	15.73
6	10	10	16.27	16.94	2	6	12	81.35	76.67
-6	10	10	16.03	16.80	-2	6	12	100.98	98.03
12	12	10	9.38	12.49	8	12	12	36.23	36.66
-12	12	10	9.33	12.32	-8	12	12	44.57	45.62
-12	0	10	22.35	20.62	8	8	12	58.15	56.87

— Tableau XXI (suite) —

$Co_{0,25}\ Ti\ S_2$ (sous-structure)

h	k	l	$F_{obs.}$	$F_{calc.}$	h	k	l	$F_{obs.}$	$F_{calc.}$
-8	8	12	72.13	71.81	-14	6	14	45.53	49.04
2	2	12	103.88	97.86	8	4	14	29.61	28.22
-2	2	12	132.09	124.93	-8	4	14	70.08	71.77
6	6	12	12.66	12.51	0	12	14	20.99	23.97
-6	6	12	13.56	12.24	4	12	14	35.46	38.88
6	10	12	6.26	5.75	-4	12	14	12.37	10.23
-6	10	12	6.23	5.59	4	4	14	79.58	80.11
0	4	12	17.90	15.95	-4	4	14	34.62	32.63
4	0	12	122.97	125.05	14	2	14	22.23	20.91
-4	0	12	96.00	97.61	-14	2	14	55.85	58.70
2	14	12	28.88	31.16	10	6	14	57.33	60.09
-2	14	12	33.18	38.78	-10	6	14	21.32	20.68
4	8	12	80.78	79.70	4	0	14	84.94	88.76
-4	8	12	63.01	62.38	-4	0	14	36.83	37.73
0	0	12	18.44	15.97	0	4	14	48.72	46.08
8	4	12	76.46	76.60	8	8	14	19.69	18.02
-8	4	12	98.04	97.58	-8	8	14	51.29	54.30
-8	0	12	106.06	109.45	8	12	14	9.62	9.08
20	8	12	28.59	30.78	-8	12	14	27.57	35.43
-20	8	12	33.90	37.89	0	0	14	53.43	50.73
16	0	12	69.32	71.72	2	2	14	40.29	37.85
-16	0	12	55.59	55.70	-2	2	14	90.48	88.45
-16	4	12	51.03	50.81	2	14	14	7.82	7.12
-20	0	12	54.50	53.34	-2	14	14	23.14	30.49
22	6	14	24.48	30.13	4	8	14	58.23	60.16
-22	6	14	7.49	6.95	-4	8	14	23.43	20.78
16	8	14	35.19	38.64	8	0	14	33.63	32.78
-16	8	14	12.02	10.12	-8	0	14	74.53	79.17
24	0	14	14.74	18.69	6	2	14	45.95	46.13
-24	0	14	13.90	18.38	-6	2	14	45.03	45.84
20	0	14	13.53	11.82	14	10	14	9.94	9.11
-20	0	14	39.90	40.57	-14	10	14	27.04	35.00
16	4	14	46.41	49.92	10	2	14	69.34	72.54
-16	4	14	16.73	15.33	-10	2	14	27.93	27.97
10	10	14	39.61	42.23	2	6	14	30.03	28.17
-10	10	14	13.74	11.63	-2	6	14	71.14	72.36
6	10	14	26.06	28.04	12	12	14	14.65	19.08
-6	10	14	25.44	27.87	-12	12	14	13.55	18.87
16	0	14	51.98	54.58	6	6	14	38.16	38.76
-16	0	14	19.47	17.74	-6	6	14	38.42	38.52
20	4	14	12.65	10.36	18	6	14	20.99	23.72
-20	4	14	35.19	37.32	-18	6	14	21.17	23.36
14	6	14	17.17	15.61					

— Tableau XXI (suite) —

$Co_{0,25}$ Ti S_2 (surstructure)

h	k	l	$F_{obs.}$	$F_{calc.}$	h	k	l	$F_{obs.}$	$F_{calc.}$
3	3	1	80.07	79.03	4	0	1	15.39	14.43
-3	3	1	50.26	56.75	2	2	1	15.98	21.29
-4	2	1	82.68	83.08	1	3	1	43.08	27.08
3	1	1	75.29	84.18	3	3	2	23.30	15.55
-3	1	1	70.25	81.70	-3	3	2	21.12	31.38
0	2	1	77.99	78.19	2	0	2	4.83	22.77
-1	3	1	86.59	84.76	4	2	2	18.64	18.02
3	3	3	54.56	36.76	-4	2	2	26.66	25.68
-3	3	3	119.88	123.67	-1	1	2	8.64	15.11
4	2	3	106.58	92.68	1	3	2	19.93	14.53
-4	2	3	63.34	69.35	-1	3	2	16.18	14.71
1	1	3	52.67	80.42	2	0	3	47.21	69.26
-1	1	3	51.81	75.02	-2	0	3	43.58	70.62
3	1	3	105.79	96.33	3	3	4	24.41	22.67
-3	1	3	103.63	96.56	-3	3	4	28.02	23.69
0	2	3	116.16	88.24	1	1	4	15.43	10.18
1	3	3	116.92	99.61	-1	1	4	18.35	20.60
-1	3	3	67.59	60.52	2	0	4	23.74	22.04
3	3	5	66.85	70.52	-2	0	4	16.65	15.74
1	3	5	68.19	65.59	-3	1	4	21.31	23.79
-1	3	5	74.67	60.89	0	2	4	19.83	19.65
3	1	5	51.58	39.46	4	2	4	24.26	23.00
-2	0	5	51.77	69.89	-4	2	4	24.27	26.25
1	1	5	66.66	80.36	1	3	4	17.87	18.78
4	2	5	64.24	68.15	-1	3	4	25.22	24.92
-4	2	5	66.73	62.44	-3	3	5	17.44	6.97
0	2	5	55.25	48.09	-3	1	5	41.90	37.50
0	2	0	5.45	25.01	2	0	5	33.88	37.31
1	3	0	21.73	24.26	-1	1	5	34.84	35.47
4	2	1	40.28	18.22					

Les facteurs de structure ont été multipliés par 10, ainsi que le facteur d'échelle.

— Tableau XXII —

$Ni_{0,33}TiS_2$		a = 5,88 Å c = 16,98 Å		
$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	h k l	I obs.	I calc.
5,66	5,66	0 0 3	34	26
4,89*	4,88	1 0 1	27	30
4,36*	4,37	0 1 2	28	29
2,940	2,939	1 1 0	17	28
2,815*	2,825	0 1 5	7	9
2,608	2,608	1 1 3	175	169
2,517*	2,517	0 2 1	6	7
2,039	2,039	1 1 6	210	181
1,911*	1,912	2 1 1	4	4
1,876*	1,876	1 2 2	5	4
1,697	1,697	3 0 0	85	84
1,625	1,625	3 0 3	6	6
1,587	1,588	1 1 9	35	28
1,469	1,470	2 2 0	14	18
1,422	1,422	2 2 3	20	22
1,414	1,415	0 0 12	20	15
1,304	1,304	2 2 6	34	39

Les raies caractéristiques de la surstructure sont notées *.

– Tableau XXIII –

$Fe_{0,33}TiS_2$

a = 5,913 Å		c = 11,45 Å	
$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	h k l	I
5,77	5,73	0 0 2	f
5,15 *	5,12	1 0 0	ttf
4,70 *	4,67	1 0 1	f
3,067 *	3,060	1 0 3	ttf
2,955	2,956	1 1 0	f
2,631	2,627	1 1 2	F
2,501 *	2,499 2,499	1 0 4 2 0 1	tf
2,127 *	2,126	2 0 3	tf
2,057	2,056	1 1 4	F
1,909	1,909 1,908 1,908	0 0 6 2 0 4 2 1 1	tf
1,726 *	1,726	2 1 3	tf
1,707	1,707 1,707	3 0 0 2 0 5	F
1,635	1,636	3 0 2	tf
1,601	1,603 1,603	1 1 6 2 1 4	f

– Tableau XXIV –

$Co_{0,33}TiS_2$

a = 5,878 Å		c = 11,26 Å	
$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	h k l	I
5,66	5,63	0 0 2	f
5,11*	5,09	1 0 0	ttf
4,65*	4,64	1 0 1	f
3,022*	3,021	1 0 3	f
2,944	2,939	1 1 0	f+
2,606	2,605	1 1 2	F
2,485*	2,483	2 0 1	f
2,316*	2,319	2 0 2	ttf
2,108*	2,107	2 0 3	tf
2,033	2,033	1 1 4	F
1,897*	1,897	2 1 1	f
1,712*	1,712	2 1 3	f
1,697	1,697	3 0 0	F
1,625	1,625	3 0 2	f
1,581	1,582	1 1 6	f+
1,469	1,470	2 2 0	tf
1,422	1,422	2 2 2	f
1,406	1,408	0 0 8	tf

Les raies caractéristiques de la surstructure sont notées *.

— Tableau XXV —

$Ni_{0,40}TiS_2$		a = 5,88 Å c = 11,32 Å		
$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	h k l	I	
			obs.	calc.
5,68	5,66	0 0 2	30	30
4,65 *	4,64	1 0 1	19	19
3,032 *	3,032	1 0 3	11	24
2,942	2,939	1 1 0	24	30
2,610	2,608	1 1 2	135	154
2,488 *	2,483	2 0 1	6	3
2,040	2,039	1 1 4	206	173
1,698	1,697	3 0 0	74	73
1,626	1,625	3 0 2	14	18
1,589	1,588	1 1 6	29	28
1,470	1,469	2 2 0	12	9
1,422	1,422	2 2 2	17	17
1,415	1,415	0 0 8	23	15
1,304	1,304	2 2 4	30	33

Les raies caractéristiques de la surstructure sont notées * .

— Tableau XXVI —

$Fe_{0,50}TiS_2$

a = 5,95 Å	b = 3,417 Å	c = 11,53 Å
	β = 90,10 °	

$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	h k l	I
5,79	5,76	0 0 2	ttf
5,32*	5,29	1 0 $\bar{1}$	f
3,28*	3,28	0 1 1	tf
3,23*	3,226	1 0 3	ttf
2,981	2,975	2 0 0	ttf
2,968*	2,963	1 1 0	f
2,640	2,646	2 0 $\bar{2}$	m
	2,642	2 0 2	
	2,636	1 1 $\bar{2}$	
	2,634	1 1 2	
2,554*	2,554	0 1 3	tf
2,203*	2,202	2 1 1	tf
2,075*	2,072	2 0 $\bar{4}$	f
2,064	2,068	2 0 $\bar{4}$	F
	2,067	1 1 $\bar{4}$	
	2,065	1 1 4	
1,954*	1,954	3 0 1	tf
1,939*	1,937	2 1 3	tf
1,716*	1,715	3 1 0	m
1,708	1,708	0 2 0	m
1,625*	1,626	1 2 1	ttf
1,614	1,615	2 0 6	ttf
	1,613	2 0 6	

Les raies caractéristiques de la surstructure sont notées *.

— Tableau XXVII —

$Co_{0,50}TiS_2$

a = 5,889 Å	b = 3,404 Å	c = 11,25 Å	β = 90,30°
$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	h k l	I
5,65	5,63	0 0 2	tf
5,24*	5,23	1 0 $\bar{1}$	f
3,265*	3,258	0 1 1	f
3,174*	3,172	1 0 $\bar{3}$	tf
3,156*	3,157	1 0 3	tf
2,951	2,947	1 1 0	m
2,616*	2,615 2,614	2 0 $\bar{2}$ 1 1 $\bar{2}$	mF
2,608	2,608 2,603	1 1 2 2 0 2	m
2,521*	2,521	0 1 3	tf
2,185*	2,186 2,183	2 1 $\bar{1}$ 2 1 1	tf
2,036*	2,040 2,038	2 0 $\bar{4}$ 1 1 $\bar{4}$	m
2,030	2,032 2,029	1 1 4 2 0 4	m
1,702	1,702 1,700	0 2 0 3 1 0	m
1,582	1,584 1,580	1 1 $\bar{6}$ 1 1 6	ttf
1,578	1,578	2 0 6	tf
1,473	1,473 1,472	2 2 0 4 0 0	ttf
1,424	1,424	2 2 2	tf

Les raies caractéristiques de la surstructure sont notées * .

— Tableau XXVIII —

$Ni_{0,50}TiS_2$

a = 5,90 Å	b = 3,399 Å	c = 11,30 Å
	β = 90,10 °	

$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	h k l	I
5,67	5,65	0 0 2	f
5,24*	5,23	1 0 $\bar{1}$	f +
3,26*	3,25	0 1 1	f +
3,18*	3,18	1 0 $\bar{3}$	f
	3,17	1 0 3	
2,947	2,950	2 0 0	m
	2,945	1 1 0	
2,819	2,825	0 0 4	ttf
2,614	2,617	2 0 $\bar{2}$	F
	2,613	2 0 2	
	2,613	1 1 $\bar{2}$	
	2,611	1 1 2	
2,526*	2,523	0 1 3	tf
2,183*	2,185	2 1 1	tf
2,041	2,042	2 0 $\bar{4}$	F
	2,040	1 1 $\bar{4}$	
	2,039	2 0 4	
	2,038	1 1 4	
1,699	1,702	3 1 0	F
	1,699	0 2 0	
1,588	1,587	1 1 $\bar{6}$	f
1,471	1,475	4 0 0	tf

Les raies caractéristiques de la surstructure sont notées *.

— Tableau XXIX —

$Fe_{0,75}TiS_2$

a = 11,84 Å	b = 6,85 Å	c = 23,19 Å	
	β = 90,30°		
$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	h k l	I
5,82	5,80	0 0 4	tf
5,29*	5,29	1 1 $\bar{2}$	ttf
4,71*	4,70	1 1 3	tf
2,972	2,965	2 2 0	m
2,638	2,643	2 2 $\bar{4}$	F
	2,642	4 0 $\bar{4}$	
	2,637	2 2 4	
	2,632	4 0 4	
2,601*	2,602	1 1 8	ttf
	2,600	2 0 8	
2,561*	2,564	0 2 6	ttf
2,397*	2,385	3 1 $\bar{7}$	ttf
2,216*	2,216	3 1 $\bar{8}$	ttf
2,137*	2,147	5 1 3	ttf
2,097*	2,092	1 3 $\bar{4}$	ttf
2,074	2,077	4 0 $\bar{8}$	F
	2,076	2 2 $\bar{8}$	
	2,071	2 2 8	
	2,066	4 0 8	
2,056*	2,054	3 1 9	ttf
2,028*	2,020	4 2 $\bar{5}$	ttf
1,932	1,933	0 0 12	ttf
1,874*	1,872	3 3 $\bar{4}$	ttf
1,710	1,713	0 4 0	m
	1,710	6 2 0	

Les raies caractéristiques de la surstructure sont notées *.

— Tableau XXX —

$Co_{0,75}TiS_2$

a = 11,92 Å	b = 6,85 Å	c = 22,46 Å	
	β = 90,35 °		
$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	h k l	I
5,88*	5,94	1 1 0	ttf
5,66	5,62	0 0 4	ttf
5,30*	5,28	2 0 $\bar{2}$	ttf
3,749*	3,744	0 0 6	ttf
3,196*	3,180	2 0 $\bar{6}$	ttf
2,970	2,969	2 2 0	f
2,626	2,628	2 2 $\bar{4}$	m
	2,626	4 0 4	
	2,621	2 2 4	
2,296*	2,298	1 1 9	ttf
2,167*	2,169	3 1 8	ttf
2,095*	2,098	2 0 10	ttf
2,044	2,020	4 0 $\bar{8}$	mF
	2,043	2 2 $\bar{8}$	
	2,038	4 0 8	
	2,037	2 2 8	
1,970*	1,971	3 3 1	ttf
1,924*	1,925	5 1 6	ttf
	1,924	1 3 $\bar{6}$	
1,878*	1,878	0 2 10	ttf
1,805*	1,809	3 3 5	f
	1,800	4 0 $\overline{10}$	
1,741*	1,747	3 3 6	f
1,714	1,718	6 2 0	m
	1,712	0 4 0	

Les raies caractéristiques de la surstructure sont notées *

— Tableau XXXI —

$Ni_{0,75}TiS_2$

a = 11,98 Å	c = 22,86 Å
b = 6,92 Å	β = 90,25°

$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	h k l	I
5,73	5,72	0 0 4	tf
5,31*	5,32 5,31	2 0 $\bar{2}$ 1 1 2	tf
4,73*	4,72 4,72	2 0 $\bar{3}$ 1 1 $\bar{3}$	ttf
3,422*	3,422 3,422 3,419	3 1 $\bar{1}$ 0 2 1 3 1 1	f
3,313*	3,315 3,312 3,308	3 1 $\bar{2}$ 0 2 2 3 1 2	f
3,221*	3,221 3,219	2 0 $\bar{6}$ 1 1 6	tf
3,153*	3,155	3 1 $\bar{3}$	tf
2,996	2,997 2,996	2 2 0 4 0 0	tf
2,974*	2,972 2,972 2,971	2 2 $\bar{1}$ 4 0 $\bar{1}$ 2 2 1	ttf
2,869*	2,870	1 1 $\bar{7}$	ttf
2,772*	2,764	3 1 $\bar{5}$	ttf
2,655	2,658 2,656 2,652 2,649	4 0 4 2 2 $\bar{4}$ 2 2 4 4 0 $\bar{4}$	F
2,566*	2,566	3 1 $\bar{6}$	tf
2,071	2,072 2,070 2,066 2,064	4 0 8 2 2 $\bar{8}$ 2 2 8 4 0 8	F
1,990*	1,991 1,990	3 3 $\bar{1}$ 3 3 1	ttf
1,967*	1,967 1,966 1,966	3 3 2 2 0 $\overline{11}$ 6 0 2	ttf
1,948*	1,950 1,948	4 2 $\bar{6}$ 1 3 $\bar{6}$	ttf
1,911*	1,911	3 1 $\overline{10}$	ttf
1,730	1,731 1,730	6 2 0 0 4 0	F

Les raies caractéristiques de la surstructure sont notées *.

Imprimé par la Faculté des Sciences de Nantes